UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1943-1944. N° 337

Floculation de l'eau bicarbonatée-ferrugineuse de Bernadie

(AUGNAT, P.-de-D.)

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 29 Janvier 1944 devant la Faculté de Pharmacie de Strasbourg pour obtenir le Grade de Docteur de l'Université (Mention Pharmacie)

par

Jean FENAYROL

Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : M. C. LAPP, Professeur, Président ; A. SARTORY, Professeur. ; P. CORDIER, Professeur. } Juges ; Mme L. BLANQUET, Professeur suppléant.

Imprimerie Générale
Jean de Bussac
2, Cours Sablon,
Clermont-Ferrand

1944

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1943-1944. N° 337

Floculation de l'eau bicarbonatée-ferrugineuse de Bernadie

(AUGNAT, P.-de-D.)

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 29 Janvier 1944
devant la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le Grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Jean FENAYROL
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : M. C. LAPP, Professeur, Président
A. SARTORY, Professeur. } Juges
P. CORDIER, Professeur. }
Mme L. BLANQUET, Professeur suppléant.

Imprimerie Générale
Jean de Bussac
2, Cours Sablon,
Clermont-Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✪, C. ⚕
VOLMAR, *Assesseur*, ✻, I. ✪.
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ⚕, ⚕, ✪.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✪, ⚕.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ✪, C. ⚕.	Bactériologie.
	N.	Botanique
	VOLMAR, ✻, I. ✪.	Chimie organique.
	GUILLAUME, O. ✻, ⚕, I. ✪, O. ⚕	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✪.	Chimie analytique.
	CORDIER, ✪.	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✪, O. ⚕	Matière médicale.
	DUQUENOIS.	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✪, ⚕.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY.	Hygiène.
	N.	Hydrologie.
	VOLMAR.	Chimie minérale.
	GUILLAUME.	Zoologie
	LAPP.	Physique
	PRÉLOT.	Législation et Déontologie.
	CORDIER.	Chimie biologique.
	R. SARTORY.	Cryptogamie.
	Mme LALLEMAND, ✪	Pharmacodynamie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ✻ ⚕, I. ✪.	Chimie pharmaceutique.
	Mme LALLEMAND, ✪.....	Chimie et Physique.
	N.	Histoire naturelle.
	LEDOUX, ⚕	Bactériologie et Parasitologie

A MON PÈRE REGRETTÉ

dont je garde l'inoubliable souvenir.

A MON ONCLE

qui l'avait remplacé auprès de nous, trop tôt disparu, lui aussi.

A MA MÈRE,

dont le dévouement, l'affection et la tendre sollicitude sont, pour moi, le meilleur soutien.

A MA SŒUR,

qui est aussi une amie très chère, une conseillère sûre et la plus précieuse des collaboratrices.

A MON MAITRE DE STAGE, MONSIEUR BLANQUET,

dont la bonté et la fermeté ont eu sur ma vie d'étudiant une influence décisive et durable.

À MON PRÉSIDENT DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. LAPP

Professeur de Chimie analytique et de Toxicologie
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
Officier de l'Instruction publique

À MES JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. SARTORY

Professeur de Bactériologie,
Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
Membre correspondant de l'Académie de Médecine
Commandeur de la Légion d'Honneur

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. CORDIER

Professeur de Pharmacie Chimique à la Faculté
de Strasbourg
Officier de l'Instruction publique

Hommage de vive et sincère gratitude.

A MES MAITRES DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE CLERMONT-FERRAND :

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. CASTAIGNE

Ancien Directeur de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie
Professeur de Clinique médicale
Membre correspondant de l'Académie de Médecine
Grand'Croix de la Légion d'Honneur

Témoignage de respectueuse reconnaissance.

MADAME LE PROFESSEUR L. BLANQUET

Professeur de Physique
Directeur des Services Hydrologiques
de l'Institut d'Hydrologie
Chevalier de la Légion d'Honneur

Amie de ma famille, guide vigilant de mes études, qui a bien voulu diriger ce travail ; je la prie d'agréer l'expression de ma filiale gratitude.

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DASTUGUE

Professeur de Chimie biologique
Inspecteur des Pharmacies
Pharmacien en chef des Hôpitaux

Ancien camarade d'études, a mis à ma disposition les ressources de son laboratoire, je l'en remercie bien amicalement.

INTRODUCTION

De tout temps, les médecins hydrologues ont constaté deux faits importants : d'une part, les eaux minérales sont beaucoup plus actives, au point de vue thérapeutique, que des solutions de sels minéraux de même composition et de même concentration ; d'autre part, leur action est totalement différente selon que l'on utilise de l'eau récemment puisée à la source ou de l'eau embouteillée depuis un certain temps.

Il était naturel de conclure que ces propriétés diverses étaient liées à un certain état physico-chimique des éléments dissous.

Nous verrons quelles hypothèses ont été émises pour expliquer ces deux faits.

Dans un premier chapitre, historique, nous passerons en revue les travaux qui en font mention, et, en particulier, ceux qui traitent des transformations subies par les eaux minérales après leur émergence, transformations qui constituent le phénomène de la floculation.

Le second chapitre sera consacré à la description et à l'étude du phénomène de la floculation.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons nos recherches personnelles sur la floculation d'une eau bicarbonatée ferrugineuse du Puy-de-Dôme, l'eau de Bernadie, eau dans laquelle le phénomène de la floculation est très important.

Nous étudierons, enfin, dans un dernier chapitre les conséquences de la floculation, tant au point de vue conservation et embouteillage des eaux minérales, qu'au point de vue de leur utilisation dans un but thérapeutique, et nous prendrons pour exemple l'eau ferrugineuse de Bernadie.

CHAPITRE Ier

HISTORIQUE DES DIFFÉRENTES THÉORIES ÉMISES POUR EXPLIQUER L'ACTIVITÉ THÉRAPEUTIQUE DES EAUX MINÉRALES

Les anciens considéraient les eaux minérales comme des remèdes mystérieux dispensés aux hommes par la divinité. Plus tard, ils abandonnèrent la théorie du merveilleux pour se rallier à celle du « calorique des eaux thermales », « calorique » dû au feu central. Enfin, ils se tournèrent vers l'analyse chimique, espérant en obtenir l'explication cherchée.

Cependant, en 1823, Michel Bertrand, inspecteur des eaux du Mont-Dore, médecin de l'Hôtel-Dieu de Clermont-Ferrand, membre de l'Académie Royale de Médecine et de la commission des eaux naturelles et artificielles, n'est, déjà, plus satisfait des données de l'analyse chimique.

Il écrit (1) : « Plus les services de la chimie sont incontestables, moins il est permis d'en exagérer la valeur, et c'est mal comprendre les intérêts de la science, que de lui attribuer une perfection qu'elle n'a point ». Il existe une disproportion frappante, on ne saurait le nier, entre l'action des eaux thermales et la puissance de leurs

principes connus. Il n'y a point d'effets sans cause : il faut donc que des principes s'y trouvent modifiés d'une manière qui nous échappe, ou qu'elles contiennent d'autres agents qui nous restent cachés ; mais de plus, ces principes connus ne varient point ; l'action des eaux thermales ne devrait varier davantage. Or c'est ce qui n'est point. Ces eaux ont leur jour de plus grande énergie, de plus forte vie, qu'on me passe l'expression. Où la puisent-elles ? quelles modifications, quels phénomènes la leur impriment ». Dans ce passage, Michel Bertrand, prévoit tous les travaux scientifiques du 19e et 20e siècle, sur les eaux minérales.

— « Il faut que ces principes s'y trouvent modifiés d'une manière qui nous échappe » : L'étude de l'ionisation et des colloïdes lui donnera la réponse.

— « Il faut qu'elles contiennent d'autres agents qui nous restent cachés » : ces agents ont été découverts grâce à la spectrographie.

— « Ces eaux ont leur jour de plus grande énergie, de plus forte vie » : La radioactivité et la floculation des eaux minérales le démontrent.

Plus loin, Michel Bertrand prévoit l'analyse biologique des eaux minérales qui, depuis, grâce à Billard et à ses élèves, les professeurs Dodel et Dastugue, a pris une grande importance.

— « Ces eaux transportées dans nos laboratoires, ne seraient-elles pas dans une condition presque analogue à celle des fluides extraits de l'économie animale, où l'analyse trouve tout, hormis le principe introuvable de la vie ? C'est dans l'économie elle-même, dans le rôle qu'ils y jouent, dans les modifications qu'ils y subissent et y impriment qu'il faut étudier ces fluides, pour compléter, pour rectifier ce que la chimie nous en apprend. »

Nous allons suivre notre précurseur et résumer les différentes acquisitions, dans ces divers domaines, nous limitant, naturellement à celles qui nous permettent de comprendre le phénomène de la floculation.

Ionisation.

Dans toute solution d'électrolytes, certaines molécules sont scindées en ions, (atomes ou radicaux chargés d'électricité). Le coefficient d'ionisation est le rapport entre le nombre de molécules scindées et celui des molécules entières.

Le courant électrique passe d'autant plus facilement dans une solution, qu'elle contient plus d'ions, puisque ce sont ces derniers qui transportent l'électricité. Donc, pour se rendre compte de la quantité d'ions contenus dans une eau minérale, il suffira d'en mesurer la résistivité électrique. Cette opération est facile et rapide, et se fait à l'aide d'un pont de Kohlrausch.

Le coefficient d'ionisation, lui, se détermine par la méthode des dilutions de Frenkel : on mesure la résistivité initiale de l'eau, on la dilue suffisamment pour libérer tous les ions des molécules et on mesure la résistivité finale de la dilution. Le coefficient d'ionisation.

$$L = \frac{\text{résistivité finale}}{\text{résistivité initiale} \times \text{dilution.}}$$

Dès 1914, Bordas (2) préconise la mesure des résistivités électriques ou de son inverse, les conductivités électriques, comme moyen d'identification et de contrôle d'une eau minérale. Touplain, Kopaczewski (3), Diénert Guillerd (4), Blum (5), analystes et hydrologues en font alors de nombreuses mesures. L'article 4 du décret sur la « Police des eaux minérales » du 29 juillet 1931 introduit la détermination de la résistivité électrique. « On a voulu, dit la circulaire, fixer, sous une forme simple et d'obtention rapide, une caractéristique très particulière de chaque eau minérale, à savoir, sa minéralisation globale. La résistivité électrique d'une eau est le reflet de sa minéralisation. La variation de cette mesure traduit, en conséquence, une modification de ce régime ; c'est ainsi une méthode de surveillance qui détermine l'opportunité et l'intérêt des analyses ».

Alors, la résistivité électrique devient une des constantes physiques des eaux minérales. Cette mesure a une grande utilité, car elle permet de déceler le changement

dans la minéralisation de certaines sources (6) et les infiltrations dans les griffons.

Si l'on rapproche les mesures de résistivités électriques, faites sur une même source, très constante, on constate qu'elles diffèrent, entre elles, d'une quantité importante, et cela, malgré la valeur de l'opérateur et la sensibilité des méthodes (7) (8) (9). Ce fait est à souligner, nous l'expliquerons par la suite.

Les médecins hydrologues ont cru que c'étaient ces ions chargés d'électricité qui donnaient aux eaux minérales leur activité. On sait, en effet, qu'une solution de sublimé, par exemple, est d'autant plus antiseptique qu'elle contient plus d'ions mercure et que dans les solutions, au point de vue biologique, ce sont les ions qui agissent plutôt que les molécules.

Pour ces raisons, la détermination du coefficient d'ionisation et la mesure des résistivités électriques des eaux minérales ont fait l'objet de nombreuses mesures (Foucaud (10), Bordas (11), Kopaczewski (12). Elles montrent que leur coefficient d'ionisation est très élevé, au-dessus de 90 %, ce qui correspond à une ionisation presque totale. Ceci ne nous surprend pas, car les eaux minérales sont des solutions peu concentrées d'électrolytes (7 à 8 gr. par litre, pour les eaux les plus riches du bassin de Vichy).

Il s'est posé une question, celle de savoir si la résistivité électrique d'une eau minérale était la même que celle d'une solution artificielle, ayant même composition et même concentration.

Malgré l'opinion des médecins hydrologues, les physico-chimistes répondent par l'affirmative. Guillerd a pu, connaissant la composition d'une eau minérale et la résistivité correspondant à chacun des ions, déterminer une formule qui permet de retrouver la résistivité totale de l'eau. Il y a concordance absolue entre les calculs et les mesures expérimentales.

Aussi, on peut conclure que l'étude de la résistivité électrique des eaux minérales ne permet d'attribuer à ces dernières, que les propriétés des solutions ordinaires, très ionisées.

Spectrographie.

Toute vapeur métallique incandescente donne au spectrographe, sur la plaque développée, une succession de raies et de plages d'argent réduit. Les raies de ce spectrogramme sont en nombre et en positions fixes, pour un même métal, ce qui signifie que les longueurs d'onde de la lumière émise par un élément sont caractéristiques de ce dernier.

Le dépôt d'une eau minérale évaporée, débarrassé des métaux alcalins qui noient tout l'ensemble, et passé au spectrographe, permet de déterminer, grâce aux raies obtenues, les éléments qui y sont contenus.

Ainsi la spectrographie complète l'analyse chimique, surtout pour les corps existant en quantités infinitésimales, corps appelés par Gabriel Bertrand, « les infiniment petits minéraux ».

L'analyse spectrale s'est développée à partir de 1905. Les travaux de Urbain (14), Exner (15) et Haxckek (16) et J. Bardet (17) ont permis d'établir une technique, suivie actuellement par tous les laboratoires d'analyses. L'Institut d'Hydrologie et de Climatologie de Paris a publié, au cours de ces dernières années, les analyses complètes des eaux des principales grandes stations thermales de France, Vichy (18), Vittel (19), Aix-les-Bains (20), Châtel-Guyon, Royat (21) et avec chaque source, son spectrograme. Examinons, par exemple, celui de la source « Grande Grille » de Vichy. Voici les éléments qui y figurent : Argent, bismuth, cuivre, étain, gallium, germanium, molybdène, plomb, thalium, titane, tungstène vanadium, zinc, (les échantillons d'eaux étant prélevés au griffon).

De tels éléments lourds et rares jouent un grand rôle ; il est très probable qu'ils donnent à l'eau une grande activité. De récents travaux analytiques n'ont-ils pas prouvé que les infiniment petits minéraux existent dans les diastases et les ferments végétaux à très faible dose : le manganèse, dans la laccase, le fer dans la tyrosinase, le nickel dans l'insuline, chaque diastase contenant son métal très divisé, son « Co-ferment ». D'autre part, en rapprochant l'activité des eaux minérales de celle de certains médicaments homéopathiques très dilués, on est porté à croire

que les eaux minérales agissent beaucoup par leurs infiniment petits minéraux, mais cependant la spectrographie n'a pas apporté la clef du mystère.

Colloïdes.

Garrigou (22), Foucaud (23), Salignat (25), Chamagne (24), Iscovesco (26), Daniel (27) et Kopaczewski (28) ont été les premiers à parler des colloïdes dans les eaux minérales. Tous ces auteurs ont vu dans les eaux minérales fraîchement prélevées, de nombreuses micelles en mouvement, tandis que, dans les eaux minérales vieilles et mortes, ils n'en ont pas trouvé.

Iscovesco filtre les colloïdes dans des sacs de viscose et détermine leur signe électronégatif.

Daniel, grâce aux réactions produites, dans les eaux minérales, par l'hydrate de fer colloïdal et le sulfure d'As colloïdal, déduit que dans l'eau d'Enghien, il y a un colloïde électronégatif.

Certains auteurs ont même publié les photographies de ces micelles colloïdales.

Ces travaux ont conduit à l'étude des péroxydases et des réactions catalytiques dans les eaux minérales, car, qui dit colloïde, dit action diastasique.

Dans cette gamme de recherches, nous citerons les travaux de Glenard sur les eaux de Vichy (29) et ceux du professeur Sartory sur l'Hydroxydase (33), travaux pour lesquels nous donnerons quelques détails.

Travaux de Glénard.

1) L'auteur examine les colloïdes des eaux minérales de Vichy à l'ultramicroscope. Il constate que les micelles colloïdales existent dans les eaux « neuves », sortant du griffon, en quantité qui varie selon les sources et qu'il n'y en a presque plus dans les eaux embouteillées.

2) Il étudie la décomposition de l'eau oxygénée par ces eaux minérales. Dans un Becher, il met 5 cc. d'un mélange d'eau oxygénée et eau minérale (8 cc. H^2O^2 pour 150 cc. eau minérale), et il titre ce mélange avec une solution de $MnO4K$ au 1/1000. Il fait la même opération

avec un mélange semblable, laissé préalablement une demi-heure à l'étuve, à 37°. La différence des dosages, en cm³ de MnO4K, donne la quantité d'eau oxygénée décomposée, et mesure le pouvoir catalytique de l'eau mise en expérience.

Voici les résultats numériques obtenus pour les différentes sources :

Hôpital	11. 8
Grande Grille	9. 6
Mesdames	12. 2
Chomel	3
Célestins	4. 5
Eau embouteillée	1. 2

Ce pouvoir catalytique est de nature essentiellement temporaire, il varie suivant que l'eau minérale est expérimentée à la sortie du griffon ou après un temps plus ou moins long. Il apparaît dès le contact de l'air, et tend à disparaître ensuite rapidement. Il est dû au fer contenu dans l'eau. « Ce dernier oxydé, et abandonné par l'acide carbonique qui le maintenait en dissolution se précipite dès lors du liquide ou il se trouve en suspension instable ».

De l'ensemble des expériences de Glenard, il résulte que les colloïdes de l'eau de Vichy sont constitués par l'oxyde de fer en voie de précipitation qui confère à l'eau ses propriétés oxydasiques.

« Le fer arrive des profondeurs de la terre, à l'état de carbonate de fer, où, en tout cas, il se trouve dissous, dans l'eau, à la faveur de l'acide carbonique sous pression.

Arrivé à l'air libre, l'acide carbonique se dégage et l'oxyde de fer seul ou entraînant avec lui d'autres éléments, se précipite. Les grains, d'abord très fins, ultramicroscopiques, s'agglomèrent, puis bientôt précipitent sur les parois du récipient.

Aussi le fer nous apparaît, dans l'eau de Vichy sous trois formes successives différentes.

Etat de dissolution ; alors que l'eau se trouve encore riche en acide carbonique.

Etat colloïdal : au début de la précipitation, quand l'oxyde de fer, mis en liberté, se trouve à un état d'extrême division.

Etat de précipitation : alors qu'il est allé former contre les parois de la bouteille le dépôt qui, si de nouvelles couches viennent augmenter son épaisseur, formera bientôt un enduit rouge, épais et persistant ».

L'auteur a très bien vu que les colloïdes et le pouvoir catalytique de l'eau minérale existaient, pendant les transformations qu'elle subit, à l'air, après la sortie du griffon.

Ce premier travail de Glenard a été suivi d'autres, sur la même question (31). Ils confirment les premières conclusions et apportent une précision. « L'action décomposante de l'eau oxygénée est absente, avant l'arrivée de l'eau à l'air libre, alors que le fer s'y trouve dissous à l'état de bicarbonate ferreux ; elle subit, aussitôt après l'émergence un développement *maximum*, pour décroître si rapidement ensuite que, dès le troisième jour, elle a presque complètement disparu, tandis que l'hydrate ferrique s'est précipité sur les parois du récipient ».

Cet auteur a étudié également le trouble des eaux, à la sortie du griffon, par l'effet Tyndall qu'elles produisent (32). Le même maximum se retrouve, en concordance avec le maximum d'action oxydasique.

Travaux du Professeur Sartory.

Ils ont été faits sur l'eau de l'Hydroxydase au Breuil (Puy-de-Dôme). L'auteur étudie des réactions oxydasiques, autres que celles de la décomposition de l'eau oxygénée, sur l'eau vivante, au griffon. L'énumération en est la suivante :

1° Avec le pyrogallol. — Coloration brune immédiate.

2° Avec le gaïacol. — Coloration brune immédiate.

3° Avec l'hydroquinone. — Coloration jaune brun immédiate et formation rapide de cristaux mordorés de quinhydrone.

4° Avec l'aldéhyde salicylique. — Coloration pourpre immédiate de toute la masse et dépôt coloré en grenat foncé.

5° Avec l'émulsion fraîche de gaïac, en présence de l'H^2O^2, coloration bleue.

6° Avec la benzidine en solution acétique, et H^2O^2, virage rapide au bleu violet.

7° Avec le réactif de Mayer à la phénolphtaléine. Coloration rouge intense, (en présence de H^2O^2).

8° Eau oxygénée. Cette eau minérale décompose deux fois son volume de H^2O^2 en 48 heures.

9° Oxydation directe de l'aldéhyde salicylique. Cette opération a été effectuée suivant la méthode d'Abelous et Biarnes.

En une heure, à froid, 1 litre d'eau minérale, mis en contact avec 10 cc. d'aldéhyde salicylique pure, a donné 0 g. 20 d'acide salicylique.

10° Réaction d'Escaïch au pyramidon : 5 cm^3 d'Hydroxydase fraîche + 2 à 3 cm^3 solution au 1/10 ou 1/20 de pyramidon dans l'alcool à 95° + 1 goutte d'acide acétique + 2 à 3 gouttes d'H^2O^2 : coloration violette, s'accroissant de plus en plus selon la fraîcheur de l'hydroxydase.

Glénard avait étudié la floculation de l'eau minérale à l'air, Sartory, lui, l'étudie dans l'organisme. L'auteur pense que le carbonate ferreux donne d'abord de l'oxyde ferreux, qui fixe l'O de l'organisme et donne de l'oxyde *ferrique*. Ce dernier, en présence de la matière organique, repasserait à l'état ferreux et le même cycle recommencerait, l'eau minérale agissant comme transporteur d'oxygène et catalyseur. Il écrit : « Les manifestations directes sont dues à l'état particulier du fer dans un milieu alcalin. Cette molécule de fer, dans cet état particulier est comparable à la molécule qu'obtenait Sarthou, puis Wolff et Stoechlin ; c'est elle qui, à notre avis, joue le principal rôle dans les phénomènes d'oxydation. Comme le dit si justement Sarthou, il ne faut pas envisager, dans la constitution des oxydases, seulement deux facteurs minéraux, mais un ensemble de facteurs dont les propriétés oxydantes s'exaltent mutuellement. De même, il ne faut pas reporter exclusivement sur le métal à l'état colloïdal le pouvoir oxydant, mais encore à la partie organique. »

En octobre 1933, dans leur communication au congrès international d'Hydrologie, de Toulouse, MM. Armand et Lescœur, étudient les causes de la floculation des eaux bicarbonatées. Ils avancent que « le départ de l'acide carbonique est à lui seul incapable de provoquer la floculation ». Cette floculation « est une oxydation sur laquelle la teneur en acide carbonique n'a aucune action ». Ils concluent : « L'oxygène de l'air se fixe sur les oxydases que contient l'eau à son arrivée au jour. La composition chimique des eaux étudiées et des dépôts de décantation font penser que le fer doit jouer un rôle prépondérant dans la floculation ».

Cette opinion a été vérifiée expérimentalement, par la suite, par M. Armand, Mme Blanquet (33), (34), (35) et Mlle Davoust (36).

Mlle Davoust s'est spécialement occupée de trouver un test permettant de déceler la fin du phénomène de floculation. La réaction de l'eau oxygénée, de Glénard, s'était, en effet, révélée infidèle, les fabricants maintenant stable la solution d'eau oxygénée, à l'aide de stabilisants variés, qui agissent individuellement : de plus, la réaction est longue et pendant qu'elle se fait, la floculation, elle aussi, est en voie de réalisation.

Le test de la benzidine étudié avec soin montre que la coloration obtenue dépend des quantités de réactifs, en présence, mais ces dernières une fois fixées, le procédé est rapide et sûr. Cette réaction de la benzidine est due au *bicarbonate ferreux* contenu dans l'eau minérale. Une solution artificielle de bicarbonate ferreux et une eau minérale contenant la même quantité de fer agissent de la même façon, c'est-à-dire donnent la même coloration.

L'auteur a étudié les conséquences de la floculation des eaux minérales en analysant, par spectrographie, les floculats déposés, et en les comparant aux spectrogrammes de l'eau non floculée et floculée.

Ces divers travaux sur la floculation étant exposés, nous passons à l'étude du phénomène lui-même.

CHAPITRE II

ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE DE FLOCULATION DES EAUX BICARBONATÉES FERRUGINEUSES

Lorsque l'eau reste à l'air libre, après sa sortie du griffon, on voit se former, à sa surface, un voile trouble, qui gagne en profondeur, et envahit toute sa masse, de haut en bas.

L'eau devient laiteuse, comme une solution colloïdale, puis, la teinte fonce, devient rouille, enfin, un précipité se forme et se rassemble, au fond du verre ; une fois déposé, l'eau qui le surmonte redevient claire. On donne le nom de floculat au dépôt et d'eau floculée à l'eau débarrassée de son floculat.

La rapidité avec laquelle se fait cette opération dépend des eaux sur lesquelles on expérimente. Certaines sont robustes et résistent bien plus longtemps que d'autres.

La surface de l'eau en contact avec l'air a une grande importance. Si le vase est largement ouvert, la floculation est très rapide.

L'agitation ou la non-agitation de la masse influent beaucoup. Une même eau floculе en 2 jours si elle est dans une bouteille à col étroit, ou en 10 minutes si, dans le verre qui la contient, on insuffle un courant d'air.

Ces faits donnent à penser que c'est l'action de l'air qui est la cause déterminante de la floculation.

Comment peut-on distinguer une eau minérale claire, non floculée, d'une eau minérale claire floculée (37) ? A l'aide de la réaction simple de la benzidine déjà signalée, et dont Mlle Davoust (36) a réglé les conditions d'emploi :

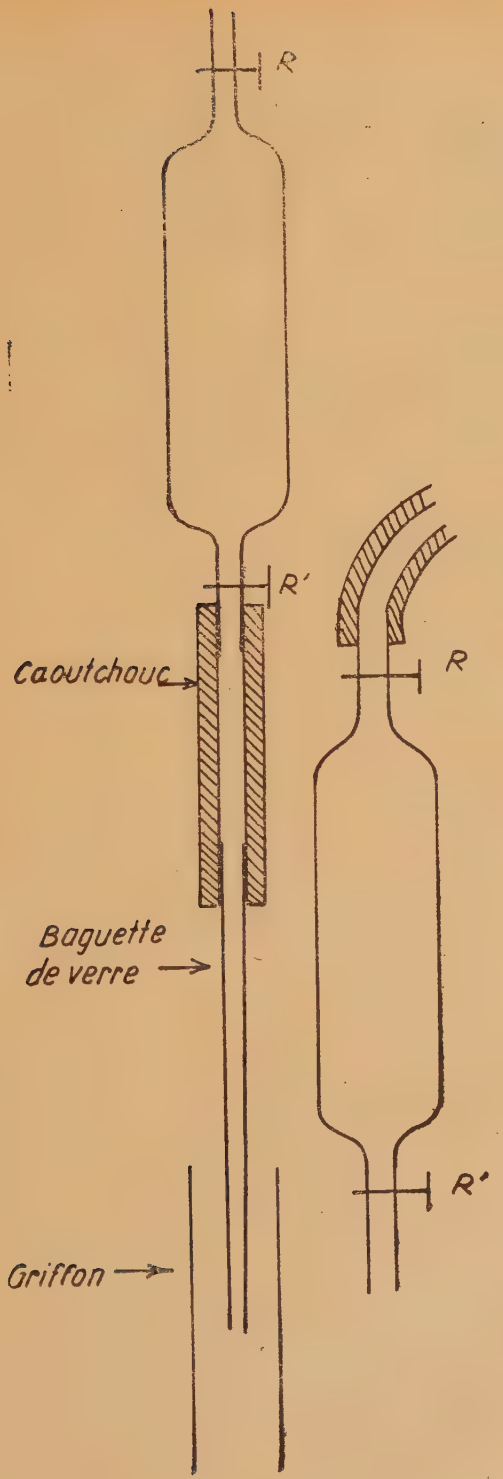
On prend : 10 cc. eau, 2 gouttes de Benzidine en solution acétique. (Benzidine 1 g., acide acétique 10 cc, eau distillée q. s. pour 50 cc.) et 1 goutte d'eau oxygénée à 10 volumes. On obtient une coloration bleue.

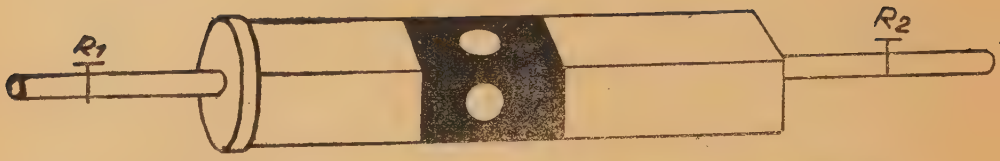
Cette réaction est simple et fidèle. Elle nous a permis de faire les 2 petites expériences suivantes qui prouvent que c'est l'air qui provoque la floculation et non le départ de CO^2 comme l'avaient écrit beaucoup d'auteurs.

On remplit d'eau minérale une ampoule de verre A, munie de 2 robinets R et R', à l'aide d'une baguette de verre plongeant dans le griffon. L'eau monte dans l'ampoule, chasse l'air et après lavage prolongé, on ferme les 2 robinets. On adapte une trompe à vide au robinet R que l'on ouvre. R' étant fermé. Lorsque la trompe fonctionne, le gaz carbonique libre de l'eau est aspiré. Dans ces conditions, on peut chauffer l'ampoule au Bain-Marie, prolonger le vide plus ou moins longtemps, l'eau peut se conserver des mois sans floculer et la réaction de la Benzidine rester positive, si R et R' restent fermés. Si, au contraire, on introduit une bulle d'air en ouvrant légèrement les robinets, l'eau floculе et la réaction de la Benzidine ne se fait plus.

Le phénomène de floculation ne peut s'étudier de façon rigoureuse, que par ce procédé de remplissage *per ascensum*, d'une ampoule, afin d'éviter tout contact avec l'air. Si, au contraire, on versait l'eau à floculer dans un récipient exposé à l'air, le résultat dépendrait de la profondeur de la couche prélevée et de l'agitation qu'on aurait fait subir à l'eau, au cours de ces manipulations. C'est pourquoi Glénard recommande d'éviter tout « traumatisme », « la façon de recueillir et de manipuler l'eau a une importance capitale » (37), écrit-il.

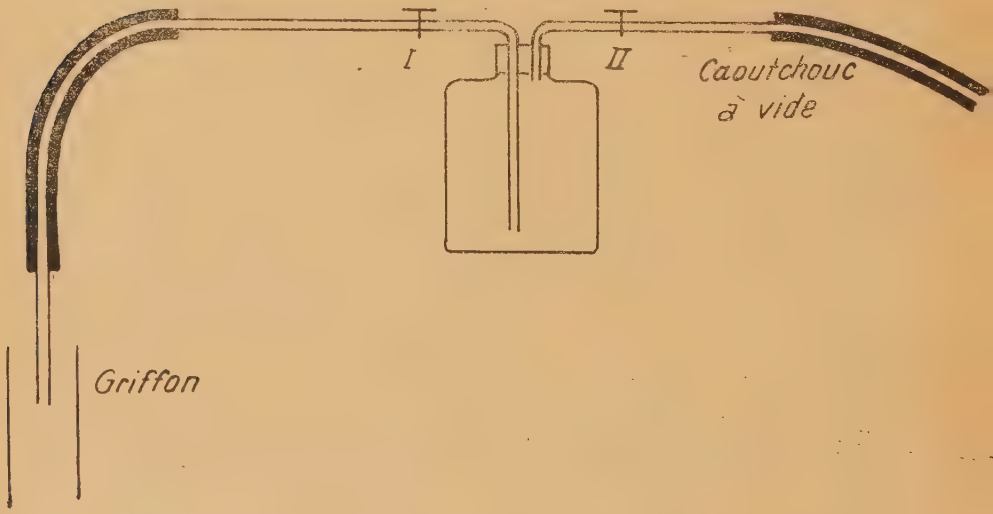
Voyons si une eau prélevée à l'abri de l'air contient des colloïdes.


R
R'
Caoutchouc
R
Baguette
de verre
R'
Griffon



On remplit de la même façon que l'ampoule une cuve de Biltz munie de 2 robinets, pouvant se mettre sous un ultra-microscope, dispositif de Cotton et Mouton (C1 et C2 sont 2 fenêtres en quartz pour éclairage latéral).

Il est très rare de voir dans l'eau une seule micelle par champ. Pour en apercevoir de très rares, il faut



faire passer sous l'oculaire une certaine quantité d'eau, soustraite à l'action de l'air. Pour cela voici le dispositif que nous avons employé.

Un flacon à deux tubulures extrêmement résistant, dont le bouchon est solidement fixé par un fil de fer, et rempli de la même façon que l'ampoule. On ferme les pinces 1 et 2.

Le caoutchouc à vide 2 est alors mis en communication avec une bombe à acide carbonique et 1 avec la cuve de Biltz. Une petite surpression de gaz carbonique fait passer l'eau du flacon dans la cuve sans être en contact avec l'air.

On aperçoit alors de très rares micelles. Nous sommes loin de voir les nombreux colloïdes mentionnés par les auteurs. Et nous pouvons avancer qu'une eau minérale naturelle possède, à l'émergence, quelques très *rares* micelles, visibles à l'ultra microscope, quand l'examen est fait à l'abri de l'air.

Si l'eau, étant enfermée dans la cuve de Biltz, on ouvre les 2 robinets, l'air agit aux deux extrémités de la cuve, et on voit, à l'ultra microscope, les divers aspects de la floculation se propageant des extrémités de la cuve à la partie centrale.

Les micelles apparaissent graduellement, leur nombre croît ; très petits, au début, animés de mouvements browniens rapides, ils deviennent extrêmement nombreux ; une heure environ après l'ouverture des robinets, le champ a l'apparence d'un ciel constellé d'étoiles brillantes qui scintillent et se déplacent. Puis les micelles grossissent, se réunissent par groupes, ne bougent plus et forment de gros amas, sous le champ du microscope.

A ce moment, l'eau retirée de la cuve ne donne plus la réaction de la Benzidine. La présence de micelles, en très grande quantité dans l'eau minérale, ne provient donc que de l'oxydation de cette dernière.

Si l'on examine, à l'ultra microscope, une eau complètement floculée et filtrée, en la faisant circuler dans la cuve de Biltz, on n'aperçoit aucune micelle ; les rares du début ont disparu. Ainsi, les micelles n'existent animés de mouvements browniens, que pendant le phénomène de floculation.

La réaction de la Benzidine étant caractéristique des ions ferreux, il était à prévoir que c'est l'oxydation de ces derniers qui est le facteur déterminant de la floculation.

L'expérience suivante le prouve.

Nous avons employé une ampoule surmontée d'un entonnoir, remplie, toujours de la même façon, avec de l'eau ferrugineuse de Bernadie, contenant 19 mmg. de fer (minimum) au litre. Dans l'entonnoir, on verse quelques centimètres cubes d'eau distillée, bouillie, pour isoler de l'air. On introduit par 1 une longue aiguille à ponction lombaire, ajustée à une seringue de Pravaz.

On ouvre alors le robinet 2 et on injecte un certain volume V du liquide de la seringue. Une quantité égale s'écoule par 2, et on veille que, pendant cette opération, l'ampoule reste toujours entièrement pleine. Le liquide est tout simplement de l'eau ordinaire, tirée de la canalisation de la ville, et très aérée. Elle dissout une petite quantité d'oxygène, précédemment dosé par le procédé Nicloux (38) dont voici le principe :

Sels manganeux en présence de potasse iodurée et d'un volume V d'eau ; l'iode libérée est titrée par une solution d'hyposulfite de sodium.

L'eau employée contenant 14 mmg. d'Oxygène par litre. L'ampoule mesurait 50 cc. Pour annuler toute réaction de la benzidine, c'est-à-dire pour oxyder tout le fer des 50 cc. d'eau de Bernadie, il a fallu injecter 9 cm³,1.

En partant de la réaction

$2\ FeO + O = Fe^2O^3$ où 16 g. d'Oxygène oxyde 112 g. de fer, on calcule que pour oxyder le fer des 50 cc. d'eau minérale, il aurait fallu employer :

$$\frac{1000 \text{ cc.} \times 16 \times 19 \times 50}{14 \times 112 \times 1000} = 9 \text{ cc. } 6 \text{ d'eau aérée.}$$

Aux erreurs d'expériences près, nous pouvons considérer que l'Oxygène dissout dans 9 cm³,1 d'eau injectée, a fait passer tout le fer de l'eau de Bernadie de l'état ferreux à l'état ferrique et, de ce fait, a fait cesser la réaction de la benzidine.

Nous sommes à même, maintenant, d'expliquer le processus de la floculation :

Le bicarbonate ferreux contenu dans une eau s'oxyde à l'air et devient du bicarbonate ferrique instable. Ce dernier se décompose et donne de l'hydrate ferrique colloïdal. L'état colloïdal se crée parce que, au moment de sa formation, le bicarbonate ferrique est en solution alcaline très diluée. La solution colloïdale formée ne peut être stable. En effet, elle est en présence d'électrolytes dont les ions chargés d'électricité neutralisent immédiatement la charge des micelles. On sait en effet, que la présence d'ions fait cesser l'état colloïdal des sols. Cette labilisation est plus ou moins rapide suivant la constitution de l'eau minérale : les ions à forte valence agissant plus vite que les ions monovalents (loi de Schulze et Hardy). Une eau bicarbonatée calcique ferrugineuse floculе en effet plus rapidement qu'une bicarbonatée sodique.

En se précipitant l'hydrate ferrique entraîne, avec lui, les autres rares micelles colloïdales présentes dans l'eau non floculée. Il se produit un véritable colmatage analogue à celui de l'éclaircissement des vins ou des sucs de fruits. Le floculat formé contient donc tout le fer, mais beaucoup d'autres métaux, ainsi que l'a montré Mlle Da-

voust, en faisant l'analyse spectrographique (39). L'entraînement de nombreux éléments par l'hydrate de fer a été mis également en lumière par MM. Piéry, Enselme et Jourdain, dans leur étude sur les boues ferrugineuses des eaux minérales et leur mode de formation (39 *bis*). Ils écrivent : « Nous pensons que l'Arsenic se fixe sur le fer par adsorption et est entraîné par ce mécanisme au moment de la floculation des hydrates de fer. L'absence complète de relation entre la quantité d'Arsenic contenue dans l'eau de source et celle de la boue écartant l'idée d'une précipitation pure et simple ».

Nous montrerons dans le prochain chapitre l'importance et les conséquences de cet entraînement.

Nous pouvons, maintenant, nous expliquer certains résultats des travaux de Glénard sur les colloïdes des eaux minérales.

Cet auteur souligne que le nombre des micelles vues à l'ultra microscope est très variable suivant qu'on examine une source ou une autre de la station de Vichy. Ne serait-ce pas que les examens, faits à l'air libre, ne l'ont pas été au même stade de la floculation : le nombre des micelles d'abord nul, augmentant jusqu'à un maximum avant leur précipitation. L'auteur constate également que le pouvoir oxydasique, la décomposition de l'eau oxygénée, l'effet Tyndall passent par un maximum quelques temps après l'émergence. Ce maximum s'explique aisément. Il a lieu au moment où toutes les micelles sont formées et cet instant marque le début de la labilisation de la solution colloïdale.

Enfin MM. Piéry, Anselme et Jourdain observent « que l'eau ferrugineuse de Charbonnières-les-Bains (Rhône), exerce pendant 8 heures, après son prélèvement, une action activante sur la respiration, alors que pendant les heures suivantes, elle exerce, au contraire, une action contrariante (39 *ter*). A notre avis, cette constatation signifie que pendant 8 heures, cette eau minérale contient tous ses éléments actifs à l'état colloïdal et que le phénomène de floculation dure 8 heures.

Remarque importante. — Il est nécessaire de noter qu'un épiphénomène a lieu en même temps que celui de la floculation : c'est la dissociation des bicarbonates

alcalino-terreux de l'eau, dissociation qui se produit à l'air libre en même temps, du reste, qu'une certaine évaporation de l'eau.

Si, en effet, on laisse dans un vase, pendant quelques jours, une eau floculée, on voit qu'elle prend à sa surface des pellicules, des croutes blanches : ce sont des pellicules de carbonate de chaux. De plus, suivant la température extérieure, l'agitation de l'air au-dessus du liquide, l'eau se concentre de plus en plus et en même temps, au-dessus du premier floculat, au fond du vase, il se dépose un second précipité, constitué par des carcarbonates alcalino-ferreux très peu solubles.

Ceci explique que l'importance du floculat peut être plus ou moins grande suivant le temps que l'eau reste à l'air, après sa sortie du griffon. Si ce dernier est de 24 heures à 48 heures, on obtient le floculat dû à l'oxydation seulement, s'il est plus grand, on obtient, en plus, un dépôt de carbonates alcalino-terreux provenant des bicarbonates de l'eau minérale.

Nous conservons le terme « floculation » pour le premier phénomène et nous laissons de côté le second qui conduit à la destruction complète de l'eau minérale.

Cette remarque permet de comprendre les divergences obtenues, par différentes analyses, sur une même eau minérale floculée.

CHAPITRE III

DIFFÉRENCES ENTRE L'EAU MINÉRALE FERRUGINEUSE DE BERNADIE PRISE AU GRIFFON ET CETTE MÊME EAU FLOCULÉE

Analyse de l'eau minérale ferrugineuse de Bernadie (39) Source de la colline, utilisée dans nos expériences.

Extrait à 180°	2 g. 631
CO^2 total	2 g. 937
CO^2 des bicarbonates	1 g. 694
CO^2 libre	1 g. 240
Na	0 g. 727
K	0 g. 070
Li	0 g. 004
Ca	0. g. 196
Mg	0 g. 064
Fe	0 g. 019
Cl	0 g. 355
SO^4	0 g. 030
SiO^2	0 g. 044
As	0 g. 00032
Cu	0 g. 000012
Mn	0 g. 0005

B . . . . . } Présence au
Glucinium . . . . . } Spectrographe.

Conductivité électrique : 3,69 × 10^{-3} (nos mesures, 29 juin 1934).

Radioactivité en millimicrocuries, par litre, à l'émergence 1,00 (nos mesures, 9 décembre 1934).

Mesures personnelles

Nous exposerons successivement les mesures qui ont trait aux propriétés physiques, chimiques et biologiques.

Variations des propriétés physiques.

1° Variation du Ph.

L'eau minérale a été exposée à l'air dans un vase Erlenmeyer, en pyrex, de section de 80 cm^2 environ. Nous avons fait varier la température, l'agitation de l'eau, la pression de l'air.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus par la méthode électrométrique de mesure du Ph.

T^o = + 6°.

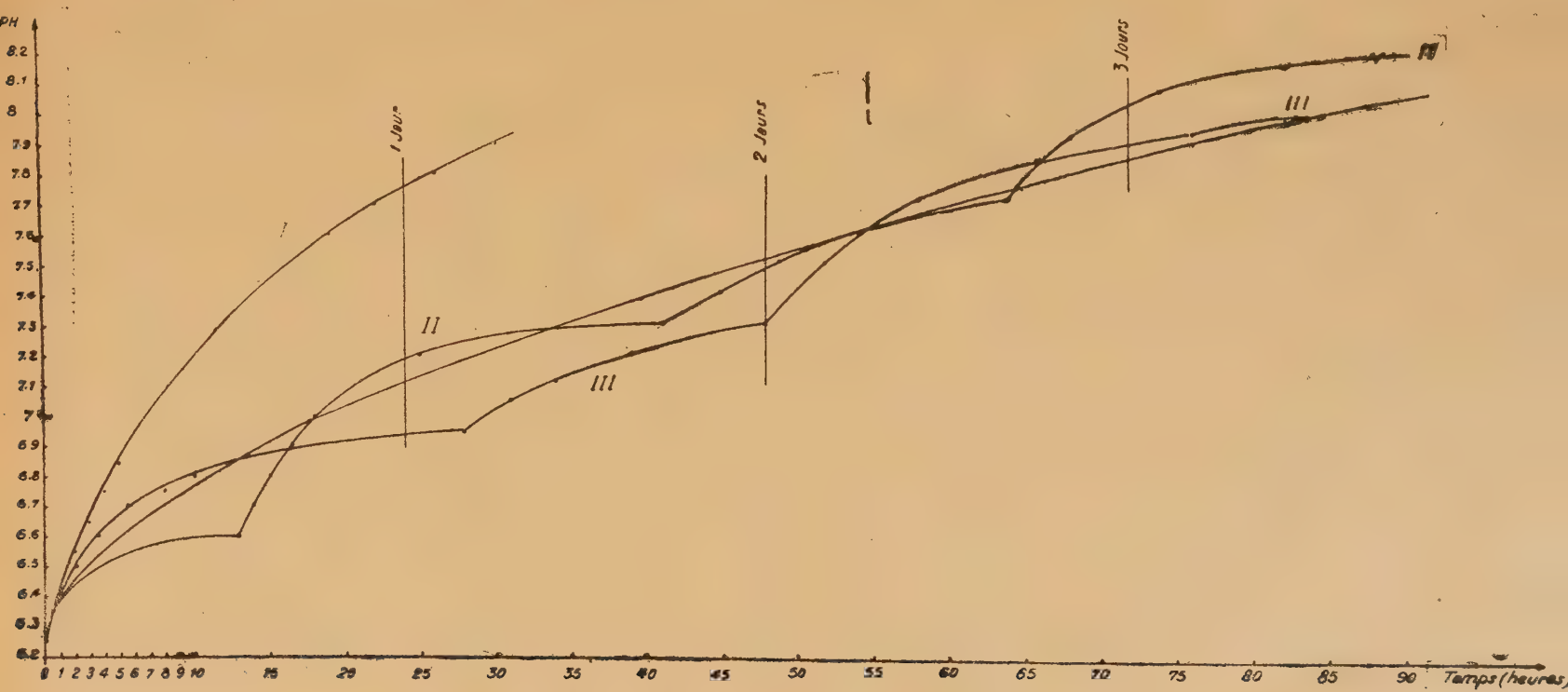
A l'ouverture de la bouteille d'eau non floculée.	6,46
Après 1 heure 30	6,90
2 heures 30	7,09
5 heures 30	7,15
7 heures 30	7,30

Agitation (à la température du Labo et à la pression atmosphérique).

Après 10 minutes	6,90
30 minutes	7,88
1 heure 30	8,17
2 heures 45	8,48
3 heures 45	8,44
5 heures	8,47

Pression = 70, (à la température du Labo).

Après 1 heure	7,51
3 heures	7,56
4 heures 15	7,46
7 heures 30	7,62


pH
8.2
8.1
8
7.9
7.8
7.7
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
7.1
7
6.9
6.8
6.7
6.6
6.5
6.4
6.3
6.2
1 Jours
2 Jours
3 Jours
I
II
III
III
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90
Temps (heures)

En comparant les 3 facteurs température, pression et agitation, nous avons : pH à l'ouverture, 6,46.

Temps	*A la température* 6°	*A la pression* 70	*Après agitation*
1 heure 30	6,90	7,75	8,17
3 heures	7,10	7,56	8,47
5 heures	7,15	7,50	8,47

La question de l'agitation demandait à être étudiée d'un peu plus près.

Les courbes 1, 2 et 3 montrent la variation du pH, quand la façon d'agiter l'eau varie.

Courbe 1. — Deux coups d'agitateur immédiatement avant chaque mesure.

Courbe 2 *et* 3. — Un coup d'agitateur immédiatement avant chaque mesure.

La différence entre ces deux courbes provient de ce que, dans les mesures relatives à la courbe 3, l'eau a été agitée dans les premières heures qui ont suivi l'ouverture ; dans celles relatives à la courbe 2, l'agitation a commencé seulement 13 heures après l'ouverture.

Les courbes montrent que la variation plus ou moins rapide du pH est essentiellement fonction de l'agitation. Les courbes 2 et 3 se situent, en effet, autour d'une courbe moyenne, au-dessus de laquelle vient se placer nettement la courbe 1.

Ainsi le départ du gaz carbonique libre de l'eau minérale est la seule cause d'augmentation du pH, il a lieu comme tout dégagement de gaz dissout dans un liquide, lorsque ce dernier est dans une atmosphère, dont la pression correspondant à ce gaz est faible.

2° Variation de la turbidité,

Pour évaluer le degré de trouble d'une eau, on utilise un turbidimètre, celui de Hellige, par exemple (40), ou un photomètre comme celui de Pulfrich.

On compare les intensités des lumières diffusées par des vases semblables, placés dans les mêmes conditions,

sur le trajet d'un faisceau éclairant. L'un est rempli d'eau à examiner et l'autre d'eau distillée dans laquelle on ajoute goutte à goutte, soit une solution de silice colloïdale titrée, (étalon standard américain de Eimer et Armond), soit une solution alcoolique de mastic (procédé Guillerd). La turbidité de l'eau se donne en degré silice : 100 degrés correspondent à l'opacité d'une solution de silice colloïdale à 100 milligrammes par litre, ou en gouttes de mastic, ajoutées à 50 centimètres cubes d'eau, la goutte égalant 1/50e centimètre cube. La correspondance de ces deux notations a été établie par Guillerd (40).

L'eau de Bernadie prélevée, à l'abri de l'air, nous a donné une transparence parfaite : 3 gouttes de mastic, soit en degrés silice 0,64. Pour avoir une idée de cette limpidité, disons qu'une eau distillée de laboratoire correspond à 3 ou 4 gouttes de mastic, et que 12 à 15 gouttes restent encore la caractéristique d'eaux presque claires.

Ceci montre que les colloïdes, contenus dans l'eau minérale, au griffon, sont en quantité extrêmement faible, puisque la diffusion de la lumière qu'ils produisent est presque nulle. Ceci prouve également que les 40 milligrammes de silice par litre, dosés chimiquement dans l'eau de Bernadie, n'y sont pas à l'état colloïdal. Cette remarque est importante, car beaucoup d'auteurs ont avancé que, dans les eaux minérales, la silice est à l'état colloïdal. Cette mesure de turbidité indique aussi que l'eau a extrêmement peu de particules en suspension, comme cela se passe pour les eaux minérales d'origine profonde, sortant par les failles de roches cristallines.

L'eau floculée nous a donné le même résultat : 5 gouttes de mastic. Ainsi, au point de vue limpidité, on ne peut distinguer une eau minérale floculée de Bernadie d'une eau non floculée.

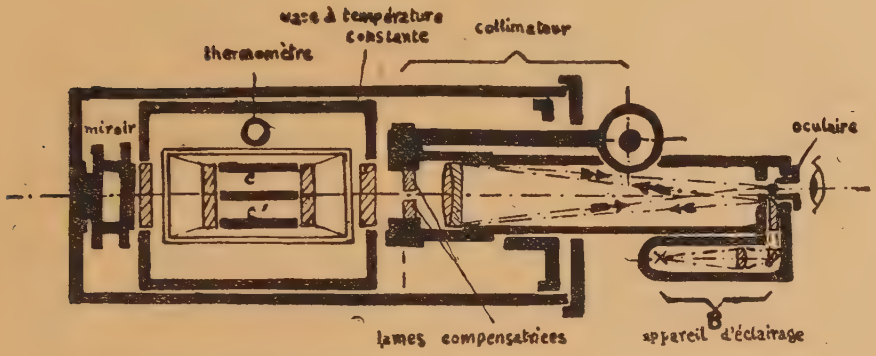
3° Variation de l'indice de réfraction.

Cette mesure a été faite au réfractomètre de Féry.

On obtient la même valeur d'indice n = 1,330 pour l'eau non floculée et l'eau floculée.

Les modifications subies par l'eau n'étant pas suffisantes pour être appréciées avec un réfractomètre ordinaire,

nous nous sommes adressés à la méthode interférométrique.



Dans un interféromètre, deux faisceaux de lumière traversent, l'un une cuve C, l'autre une cuve C' et forment, à leur sortie, des franges d'interférences qu'on observe dans une lunette. Le déplacement de ces franges se fait grâce à la rotation d'un tambour faisant varier l'orientation de lames de verre, dites lames compensatrices. On met de l'eau distillée en C, de l'eau de Bernadie non floculée en C' : le tambour marque 6,78. Avec de l'eau floculée en C', le tambour marque 5,20 pour que les franges d'interférences soient identiques. Il y a donc une différence d'indice très faible, mais décelable avec un interféromètre.

4° Variation de l'abaissement cryoscopique.

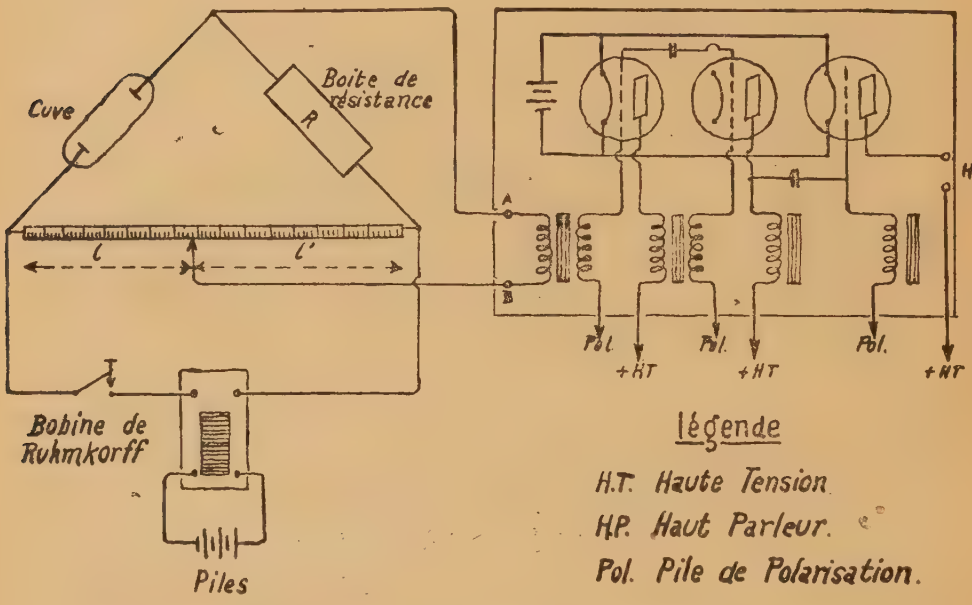
Nous n'avons noté aucune différence entre les 2 mesures faites avec l'eau non floculée et avec l'eau floculée.

$$\Delta e = 0°,30.$$

5° Variation de la résistivité électrique.

Les mesures ont été faites au pont de Kohlrausch modifié par M. Beau, qui remplace l'écouteur par un am-

plificateur à grille et haut-parleur (8) ; le montage correspond au schéma ci-joint, qui augmente la sensibilité de l'appareil et diminue les erreurs d'expériences.



Résistivité de l'eau de Bernadie non floculée : 265 ohms cm à 18°.

Résistivité de l'eau de Bernadie floculée : 278 ohms cm. à 18°.

La différence est de 13 ohms, soit un pourcentage de 5 %.

Il faut souligner la différence de ces deux résultats. En effet, le contrôle des eaux minérales (arrêté du 14 octobre 1937), comporte une mesure de résistivité électrique pour déceler les variations de minéralisation qui proviennent d'eaux parasites arrivant dans les captages. Or les règlements ne précisent pas si on doit faire la mesure au griffon même. Pour que les mesures soient comparables, ceci a, nous le voyons, son importance et a déjà été signalé par les laboratoires de contrôle (41).

Certaines mesures de résistivité électrique, faites antérieurement (36), sur la même eau, ont montré une dif-

férence de 13 % entre l'eau floculée et non floculée de Bernadie. C'est que la floculation avait été prolongée *longtemps*, et que les alcalino-terreux s'étaient précipités, ainsi que nous l'avons expliqué, dans la remarque importante du chapitre précédent ; dans nos expériences, au contraire, nous arrêtons la floculation dès que la réaction de la benzidine devient négative.

Variation des propriétés chimiques.

1° Extrait à 180°.

Extrait de l'eau non floculée . . . . . 2 g. 711
Extrait de l'eau floculée . . . . . 2 g. 575

soit une variation de 136 milligrammes ou de 5 %.

Le floculat recueilli et pesé nous a donné 132 milligrammes, ce qui confirme les nombres précédents.

2° Dosage du fer.

Eau non floculée : 19 milligrammes par litre.
Eau floculée : 0.

Il ne reste plus de fer, dans l'eau après la floculation.

3° Dosage du manganèse.

Eau non floculée . . . . . 0 mmg. 5
Eau floculée 0

Même constatation que pour le fer.

4° Dosage du calcium.

Eau non floculée . . . . . 0 g. 198
Eau floculée . . . . . 0 g. 189
Différence . . . . . 0 g. 009
soit 4,5 %.

5° Examen des spectrogrammes de l'eau de Bernadie.

Mlle Davoust a, dans sa thèse de doctorat en Pharmacie (36), fait l'analyse spectrographique de l'eau de Bernadie et de son floculat. Le cliché suivant représente 5 spectrogrammes, dont (2) celui du floculat et (4) celui de l'extrait de l'eau floculée, sont importants, les 3 autres étant pour le contrôle et le repérage des raies. Voici le résultat de leur lecture et les conclusions de l'auteur :

Bernadie Source de la Colline.

Filtrat
- Sodium
- Magnésium (quantités importantes)
- Silicium (traces)
- Bore
- Arsénic (traces)

Floculat
- Magnésium
- Calcium (quantités importantes)
- Baryum
- Strontium
- Silicium
- Fer
- Cuivre
- Manganèse
- Arsénic (traces)
- Glucinum.

— La méthode spectrographique très sensible à la plupart des métaux l'est beaucoup moins, dans l'ultra-violet, aux alcalins : (sodium, potassium), au lithium et à l'arsenic ; aussi, avons-nous recherché l'arsenic par la méthode chimique qui est très sensible (brunissement par l'hydrogène arsénié d'un papier au bromure mercurique).

— De ces analyses nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Certains corps ne précipitent pas du tout :

Ce sont : le Sodium, le Bore.

Cela n'a rien d'étonnant, tous les sels de Sodium sont en effet solubles et le Bore est probablement sous forme de borate alcalin soluble.

2° D'autres corps précipitent partiellement :

Ce sont : Calcium,
Magnésium,
Silicium,
Arsénic.

Le Calcium et le Magnésium précipitent de façon variable.

Enfin l'Arsenic précipite toujours presque complètement.

3° D'autres corps enfin précipitent totalement.

Ce sont : Fer
Cuivre
Glucinium
Baryum
Strontium
Manganèse.

Il est évident que la floculation enlève une grande partie des corps qui composent ces eaux minérales. »

Variation des propriétés biologiques.

A la suite de Billard et de Fleig, certains physiologistes comme Dodel et Dastugue ont orienté leurs recherches du côté de l'Hydrologie expérimentale. Ils écrivent : « L'ensemble des tests biologiques auxquels peut être soumise une eau minérale constitue, pour elle, un véritable « étalonnage pharmacodynamique » (Villaret et Justin-Besançon), un « contrôle physiologique » des plus précis (43).

Un certain nombre de tests ont été expérimentés sur l'eau de Bernadie et ont donné des résultats très différents sur l'eau floculée et non floculée.

1° Phénomène d'imbibition.

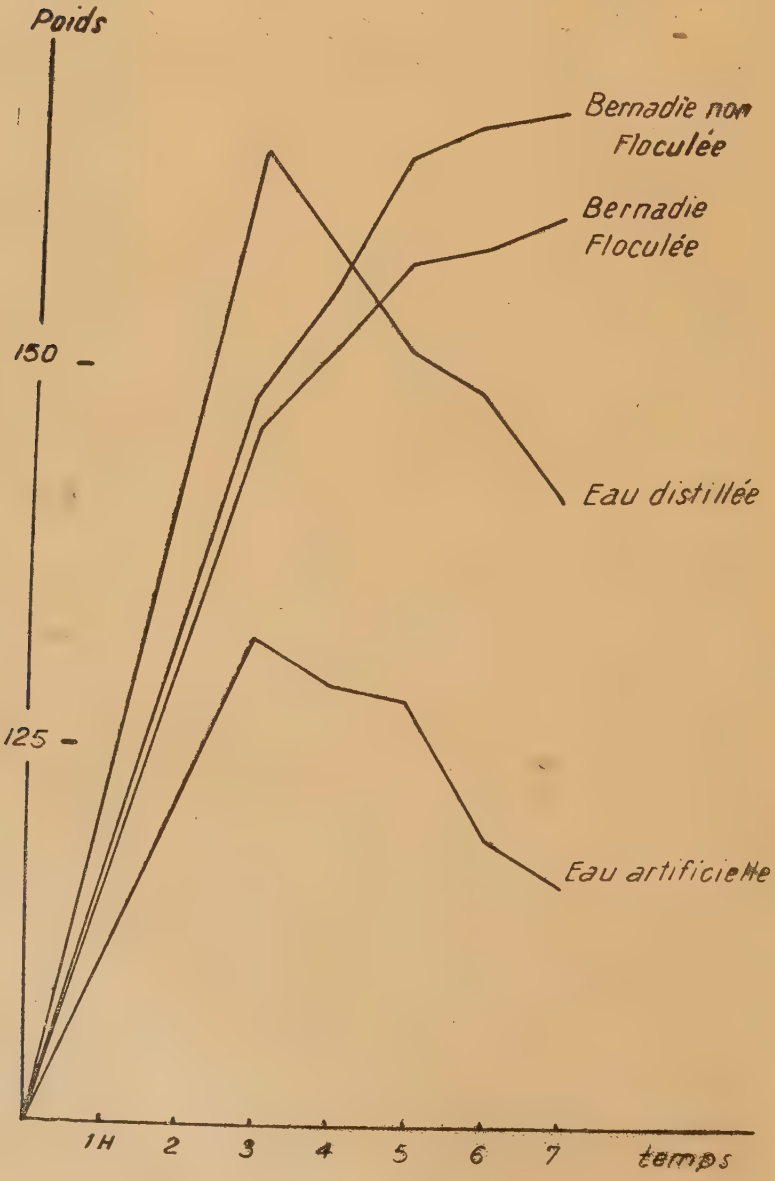
Citons l'expérience de P. Dodel et G. Dastugue (44) où deux muscles gastrocnémiens d'une même grenouille ont été plongés dans deux échantillons d'eau de Bernadie et pesés toutes les heures.

Nous avons repris la même technique et comparé les résultats donnés par les eaux floculées et non floculées *ramenées au même pH*, à ceux de l'eau distillée et d'une eau artificielle. Les éléments dissous dans cette dernière étaient : Cl, SO^4, CO^2, Na, K, Ca, Mg et Fer, les éléments lourds et rares (AS, Cu, Mn, Ba, Glucinium) avaient été supprimés.

Voici le résumé des pesées ou le poids des muscles a été rapporté à un poids initial de 100 cg.

POIDS DES MUSCLES

TEMPS D'IMBIBITION	EAU DISTILLÉE	EAU DE BERNADIE FLOCULÉE	EAU DE BERNADIE NON FLOCULÉE	EAU DE BERNADIE ARTIFICIELLE
0 heure	100	100	100	100
3 heures	164	148	146	132
4 heures	158	155	151	129
5 heures	151	164	157	128
6 heures	148	166	158	119
7 heures	141	167	160	116



L'allure des courbes est tout-à-fait différente avec l'eau distillée et l'eau artificielle. Pour les eaux de Bernadie, l'augmentation de poids est lente et continue ; on a une courbe du type « statique », analogues à celles obtenues avec les eaux de Royat (St-Mart) et de Vichy (Célestins).

Il faut souligner une différence notable entre l'action de l'eau floculée et de l'eau non floculée.

2° Survie des êtres vivants (Epinoches et Cyprins).

Dans l'eau de Bernadie non floculée, la mort de tous les animaux survient après quelques minutes d'immersion. Dans l'eau non floculée, la survie dure plusieurs heures (Dodel et Dastugue) (44).

3° Action sur les Oxydoréductases du lait.

Voici la technique employée par Dodel et Dastugue (44), « à du lait frais, ajoutons du formol et du bleu de méthylène. Le formol a tendance à s'oxyder pour donner de l'acide formique, le bleu de méthylène à se réduire pour fournir la base incolore correspondante. Le lait contenant une oxydoréductase capable de catalyser cette réaction, on voit le lait se décolorer (Phénomène de Shardinger 1902).

On dispose une série de tubes renfermant chacun 5 cc. de lait frais additionné de 5 cc. de l'eau à étudier, puis de 3 gouttes de réactif de Shardinger :

Solution alcoolique saturée de bleu de méthylène	5 cc.
Solution commerciale de formol	5 cc.
Eau distillée Q.S.	100 cc.

Les temps nécessaires pour que se produise la décoloration des mélanges rendus soigneusement homogènes sont notés en minutes. »

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Nature de l'eau	*Temps*
Eau distillée	99 minutes
Eau de la ville	93 —
Eau de Bernadie non floculée	73 —
Eau de Bernadie floculée	83 —

4° Action sur les Oxydoréductases du foie.

Une expérience similaire a été faite et publiée par Dodel et Dastugue (44).

Chaque tube contient 20 gouttes de glycérat hépatique de foie de cobaye (foie broyé avec son poids de glycérine, laissé 12 heures en contact, à basse température, puis passé à travers une toile).

A l'inverse de ce qui se passe pour les oxydoréductases du lait, l'eau minérale floculée de Bernadie l'emporte sur l'eau minérale non floculée de 60 minutes. Cette différence d'action prouve que les ions qui favorisent l'oxydoréductase du lait inhibent, au contraire, l'oxydoréductase hépatique, et que ce sont justement ces ions qui manquent dans l'eau minérale floculée.

5° Pouvoir agotoxique.

Si un poison agit sur un animal réactif, l'addition d'eau minérale peut, ou bien augmenter la toxicité, ou la diminuer : on dit qu'elle possède, dans le premier cas, un pouvoir agotoxique, et dans le second, un pouvoir anagotoxique. Dans leurs expériences, G. Dastugue et J. Godonnèche ont pris des lots de cyprins, vivant dans l'eau de ville, à laquelle ils ajoutent du nitrate d'aconitine en quantité telle que la dilution finale soit de 1/500.000. Ils adoptent, comme test d'intoxication, le moment où le poisson se couche sur le flanc, notent les temps (en heures) pendant lesquels les cyprins résistent au poison et font la moyenne pour chaque lot.

En opérant sur l'eau de Bernadie, ils concluent que cette dernière a un pouvoir agotoxique, augmente la toxicité du nitrate d'aconitine, vis-à-vis du cyprin, et qu'elle l'augmente davantage floculée que non floculée. Le résultat est le même avec les eaux minérales du Breuil (Hydroxydase) et de La Bourboule (Choussy).

DUREE D'INTOXICATION DES CYPRINS VIS-A-VIS DU NITRATE D'ACONITINE

EAU DE VILLE	EAU MINÉRALE NON FLOCULÉE	EAU MINÉRALE FLOCULÉE	DILUTION
4 h.	2 h. 30	1 h. 15	
4 h.	3 h.	1 h. 45	
5 h. 45	3 h. 45	1 h. 45	1/500.000
Moyenne			
4 h. 35	3 h. 05	1 h. 35	

6° Enregistrement graphique des organes isolés.

Les organes isolés, plongés dans une solution de Ringer, continuent à battre et se contracter. On peut inscrire leur mouvement normal sur un cylindre enregistreur, ajouter au Ringer des eaux minérales floculées ou non floculées et observer les modifications provoquées.

a) *Intestin de lapin.*

Les courbes obtenues avec l'intestin de lapin, après addition de l'eau de Bernadie, ont été publiées par M. Villaret, L. Justin-Besançon et Mlle D. Kohler (45-46).

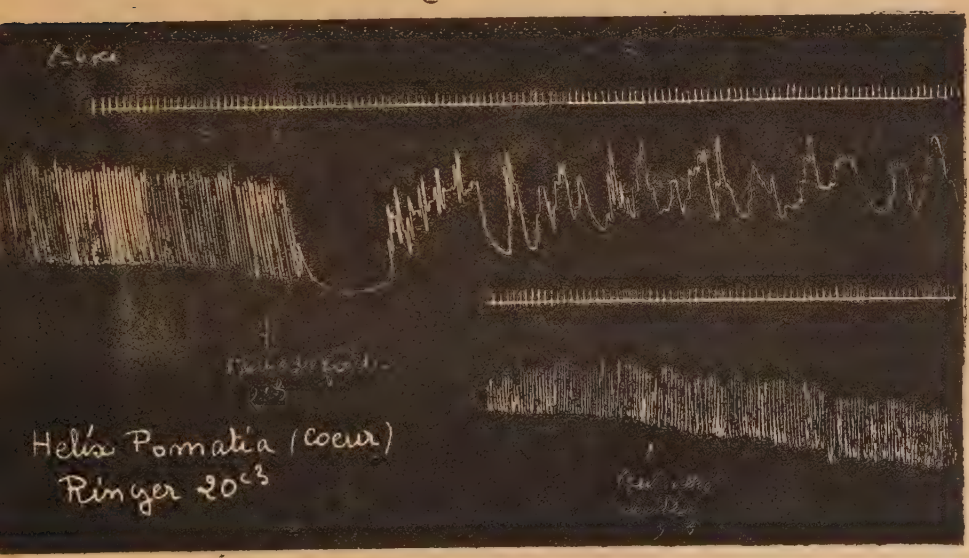
Nous avons fait un enregistrement identique : l'intestin de lapin maintenu à 40 degrés, dans 50 cc. de Ringer, aéré par un courant d'oxygène, inscrit son mouvement.

(*Voir clichés, pages* 42 *et* 43).

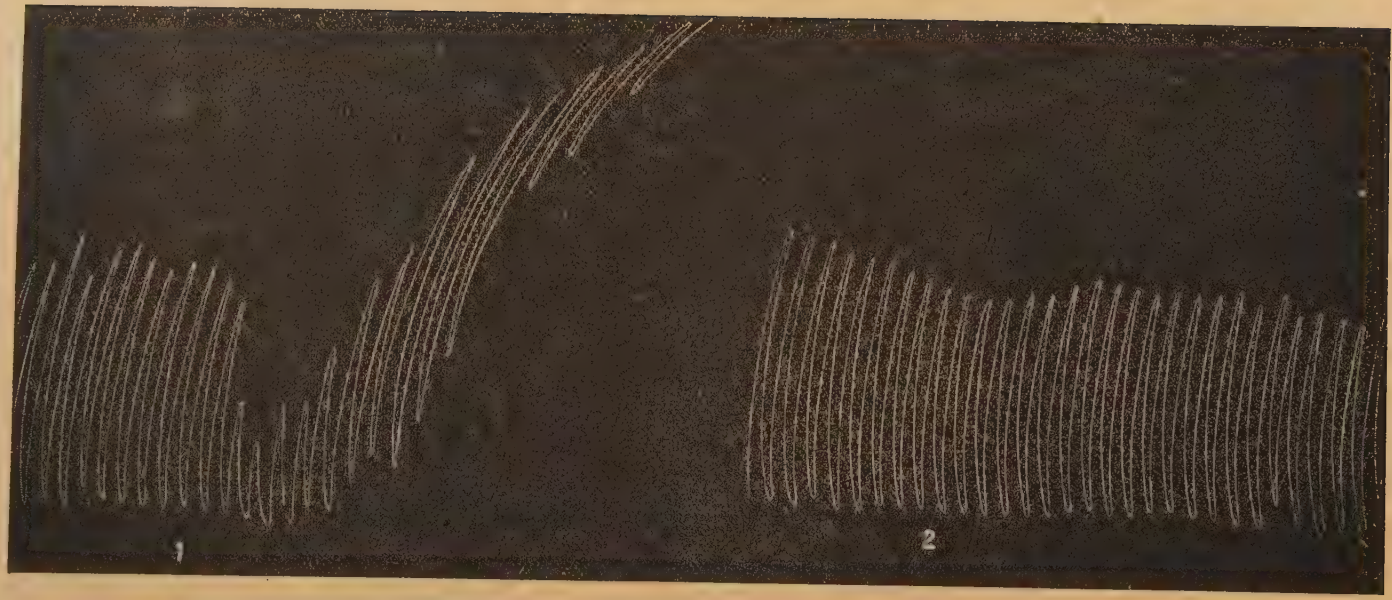
Ces tracés prouvent que la différence des propriétés physiologiques entre l'eau floculée et non floculée est considérable. Cette dernière seule augmentant le tonus d'une façon considérable.

b) *Cœur d'escargot.*

Les courbes obtenues avec l'eau de Bernadie floculée et non floculée montrent une différence complète d'action (cliché Dastugue). L'eau non floculée agit comme un véritable toxique, l'eau floculée est presque inopérante.



Bernadie fraîche 2,3 Bernadie floculée 2,3

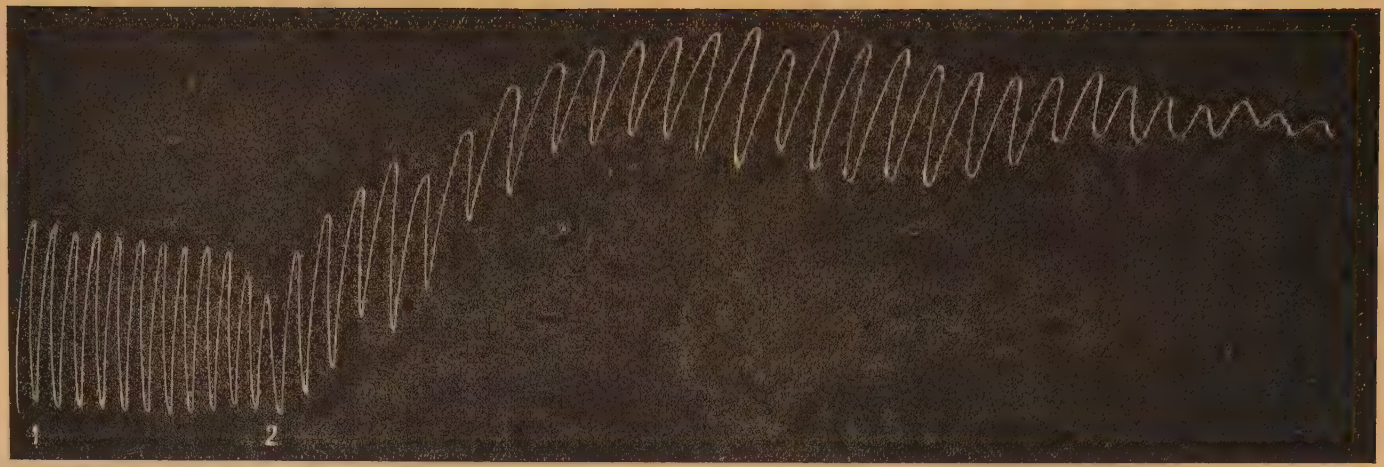


avant 1) contractions normales.

en 1) on ajoute 10 cc d'eau de Bernadie non floculée,

avant 2) contractions normales.

en 2) on ajoute 10 cc d'eau de Bernadie floculée ramenée au même Ph,



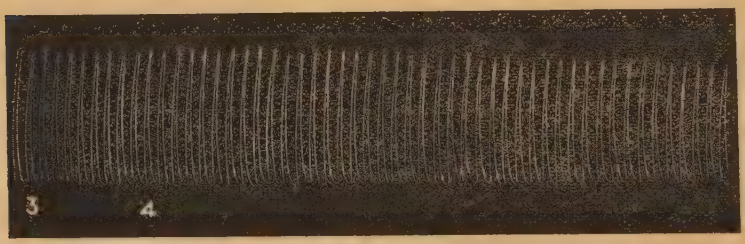
1) contractions normales.

2) + 10 cc d'eau de Bernadie non floculée.

3) contractions normales.

4) + 10 cc d'eau de Bernadie floculée ramenée au même Ph.

c) *Cœur de vipères et de grenouilles.*



1) contractions normales.
2) + 10 cc eau de Bernadie non floculée.
3) contractions normales.
4) + 10 cc eau de Bernadie floculée.

avant 1) contractions normales.
en 1) + 10 cc eau de Bernadie non floculée.
2) contractions normales.
3) + 10 cc eau de Bernadie floculée.

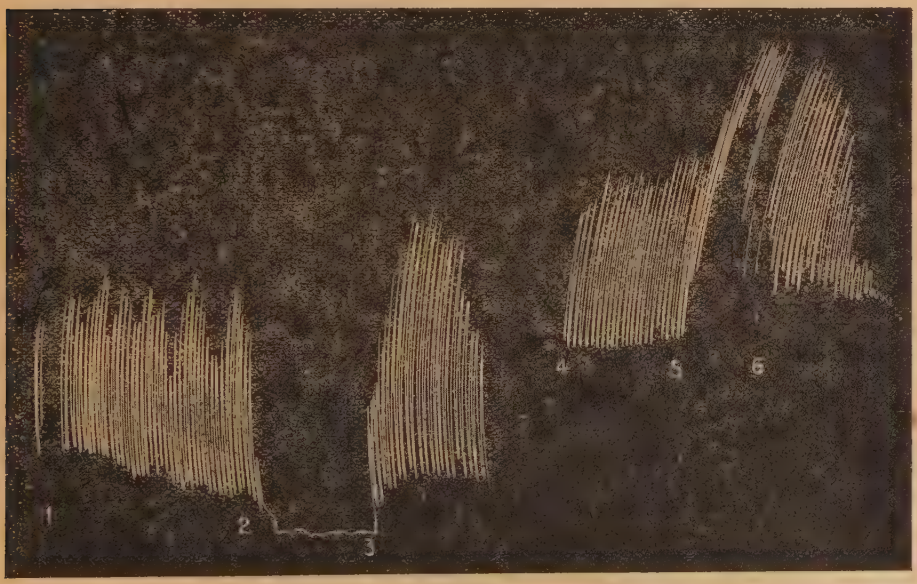
Comme précédemment, les courbes sont très différentes suivant qu'on emploie l'eau floculée ou l'eau non floculée de Bernadie.

d) *Intestin de lapin adrénaliné.*

Il était intéressant de faire, avec l'eau minérale de Bernadie, quelques enregistrements, en suivant la technique d'opposition de Villaret et J. Besançon : « un organe isolé, comme un intestin de lapin, en survie, *in vitro*, est mis en état de contracture ou de relâchement par addition d'une substance appropriée sympatho ou parasympathomimétique, sympatho ou parasympatholytique. Si l'on recherche ensuite l'action d'une eau minérale, on s'aperçoit que certaines sont capables de faire cesser le spasme ou le relâchement et de ramener l'intestin à son tonus normal » (44).

Nous avons ajouté trois quarts de milligrammes d'adrénaline dans les 50 cc. de Ringer où se trouve l'intestin de lapin. Il y a arrêt des contractions ; 10 cc. d'eau de Bernadie non floculée les rétablissent. (*Voir cliché p.* 46).

On inverse l'expérience, en ajoutant, en premier lieu, l'eau minérale puis l'adrénaline.



1) contractions normales.
2) + 3/4 mmg. d'adrénaline.
3) + 10 cc eau de Bernadie non floculée.
4) contractions normales.
5) + 10 cc eau de Bernadie non floculée.
6) + 3/4 de mmg. d'adrénaline.

1) intestin normal.
2) + 2/4 de mmg d'adrénaline.
3) + 10 cc eau de Bernadie non floculée.

4) intestin normal.
5) + 3/4 mmg. d'adrénaline.
6) + 10 cc eau de Bernadie floculée.

Dans les deux cas, l'eau de Bernadie non floculée se révèle un agent pharmacodynamique antagoniste d'un poison sympathicomimétique.

7° Action de l'eau de Bernadie in vivo.

Mlle M.-T. Régnier a fait de très belles expériences sur le traitement de l'anémie expérimentale du rat par l'eau ferrugineuse de Bernadie.

De petits rats blancs sont anémiés dès leur naissance en les nourrissant exclusivement au lait de vache. Ils sont répartis en 3 lots. Le premier reçoit comme nourriture de l'eau distillée, le deuxième du lait plus de l'eau de Bernadie floculée, le troisième du lait et de l'eau de Bernadie non floculée.

Les rats sont pesés une fois par semaine et ces mêmes jours on dose l'hémoglobine de leur sang.

Résultats :

1° Augmentation progressive du poids, chez les rats du 3e lot, le poids reste stationnaire chez les autres rats.

2° Le taux d'hémoglobine croît chez les rats du 3e lot, et descend chez les autres rats.

3° L'aspect des rats : poil lisse et brillant chez les rats du 3e lot, poil hirsute et terne chez les autres.

4° L'appétit conservé chez les rats du 3e lot est très diminué pour les autres.

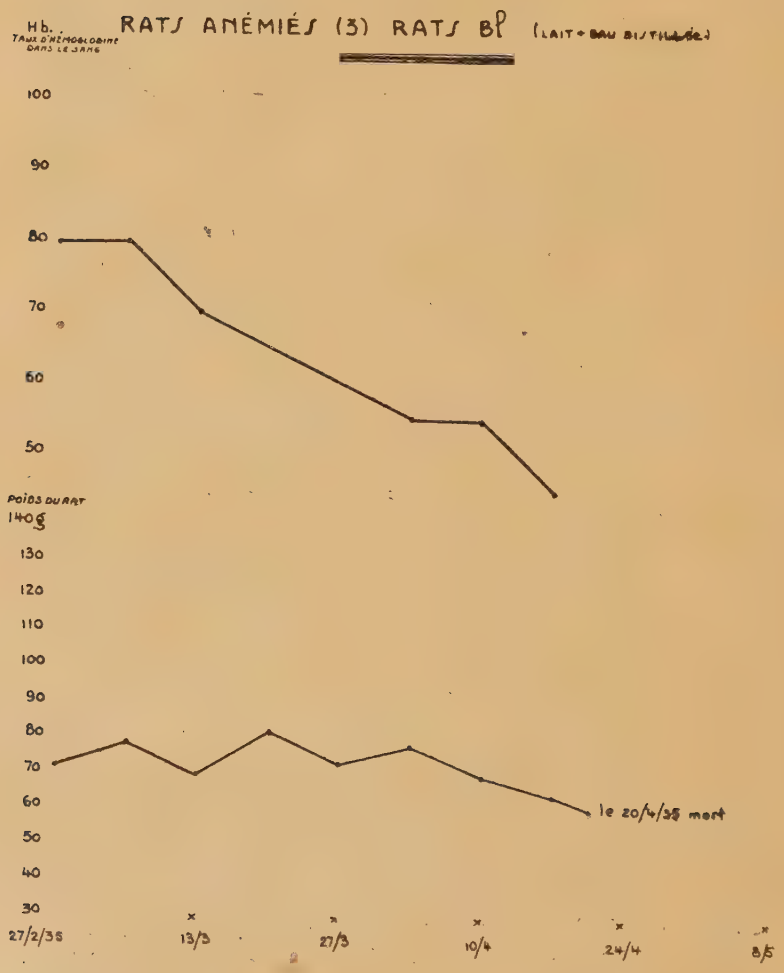
5° La survie des rats du 3e lot et la mort au bout de 40 à 60 jours des rats des 2 autres lots.

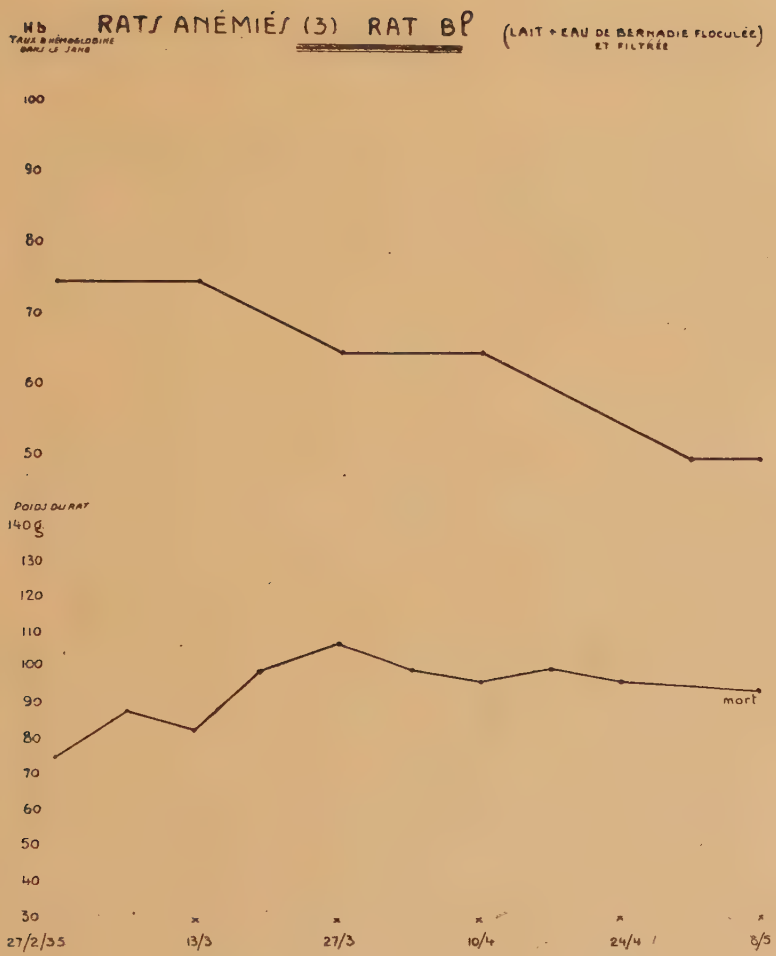
Les courbes suivantes résument ces résultats et montrent que l'eau ferrugineuse de Bernadie, absorbée vivante, donne d'excellents résultats dans l'anémie expérimentale, alors que la même eau floculée ne se montre pas active.

Courbes.

Ainsi l'eau ferrugineuse de Bernadie qui a perdu, pendant sa floculation, une quantité importante de ses éléments, surtout ses éléments lourds et rares dits oligométalliques, change de propriétés physiques, chimiques et

biologiques. A tous points de vue, l'eau floculée est toute différente de l'eau minérale qui sort du griffon.




Hb
TAUX D'HÉMOGLOBINE DANS LE SANG
RATS ANÉMIÉS (3) RAT BP
(LAIT + EAU DE BERNADIE FLOCULÉE ET FILTRÉE)
100
90
80
70
60
50
POIDS DU RAT
140 g
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
mort
27/2/35
13/3
27/3
10/4
24/4
8/5

Hb
TAUX D'HÉMOGLOBINE DANS LE SANG
RATS ANÉMIÉS (3) RAT Bl (LAIT + EAU DE BERNADIE NON FLOCULÉE)
100
90
80
70
60
50
POIDS DU RAT
140g
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
27/2/35
13/3
27/3
10/4
24/4
8/5

CHAPITRE IV

CONSÉQUENCES DE LA FLOCULATION DES EAUX MINERALES FERRUGINEUSES

Nous allons voir les conséquences de la floculation des eaux minérales contenant du fer, à deux points de vue : celui de leur conservation et de leur embouteillage et celui de leur utilisation en thérapeutique.

1° Embouteillage des eaux minérales ferrugineuses.

L'Académie de Médecine et les lois en vigueur interdisent de faire subir aucune manipulation ou transformation aux eaux minérales ; mais lorsque ces dernières sont embouteillées sans précautions spéciales, la floculation a lieu dans les bouteilles, et, au bout de quelques jours, un dépôt plus ou moins important recouvre le verre. L'inconvénient de donner aux consommateurs une eau avec son précipité, a poussé les industriels à pratiquer l'embouteillage de la façon suivante.

L'eau minérale est dirigée dans de grands bassins, dits bassins de décantation, communiquant avec l'air, où on laisse se produire la floculation. L'eau est alors filtrée pour la débarrasser de son floculat, puis, comme elle a perdu son gaz carbonique, elle est regazéifiée sous pression au moment de la mise en bouteille. Dans les installations récentes, les bassins de décantation sont rempla-

cés par des appareils plus modernes, type « Mouraret ». L'eau s'écoule de haut en bas, dans une haute colonne fermée tandis qu'un fort courant d'air est insufflé de bas en haut. Au bas de la colonne, l'eau est floculée, et elle est dirigée vers le filtre.

« L'Académie s'est toujours élevée contre de pareilles pratiques, les bulletins « Académie de Médecine » du 14 juin 1892, du 22 novembre 1892, du 27 mars 1894, du 24 juillet 1894, du 3 décembre 1900, du 22 janvier 1901 sont tous formels sur cette question et à tel point que, sur l'intervention plusieurs fois répétée de l'Académie de Médecine, le Ministre de l'Intérieur a été amené par ses circulaires ministérielles des 9 août et 4 décembre 1894 à interdire d'une façon absolue la décantation et la gazéification. Et depuis ces circulaires ministérielles de 1894, aucune demande d'exploitation d'eau minérale nouvellement captée n'est examinée et par conséquent donnée, si préalablement, le pétitionnaire n'a pas pris, par écrit, l'engagement de ne faire subir à l'eau de sa source aucune opération de décantage ou de gazéification.

L'Académie de Médecine n'a jamais varié dans ses avis et cela, malgré une tentative faite par M. Aubert, ingénieur en chef de l'arrondissement minéralogique de Clermont-Ferrand, dans son rapport à M. le Ministre de l'Intérieur le 18 octobre 1910, auquel l'Académie de Médecine a répondu par la voix de M. Meillère et sans équivoque possible dans son bulletin du 7 mars 1911.

Les exploitants du bassin de St-Yorre revinrent à la charge et essuyèrent un nouveau refus plus catégorique si possible que le précédent, formulé dans le bulletin de l'Académie de Médecine du 5 décembre 1911 » (47).

Mais la dépêche du 7 janvier 1922 de M. le Ministre de l'Agriculture à M. le Préfet de l'Allier et le décret du 12 janvier 1922, dont le projet a reçu l'approbation du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France et de l'Académie de Médecine, ont apporté une grande confusion dans cette question de décantation et regazéification des Eaux Minérales.

Le décret n'interdit plus de gazéifier, pourvu que ce soit avec le gaz qui se dégage de la source et que l'acheteur soit avisé par une mention sur l'étiquette. Quant à la

décantation, il est ajouté : « Il n'appartient qu'au Ministre de l'Hygiène, par qui sont délivrées, sur avis de l'Académie de Médecine, les autorisations d'exploitation, de statuer à son sujet et de l'autoriser s'il y a lieu. Si les intéressés considèrent cette opération comme indispensable, alors que les autorisations d'exploiter dont ils disposent le prescrivent, il leur appartient de demander au Ministre de l'Hygiène que les autorisations soient revisées ».

« Le rapprochement des prescriptions de la circulaire du 4-12-1894 et des tolérances de la législation intervenues depuis, en particulier des dispositions du décret du 12 janvier 1922, ne laisse pas d'être assez troublant, écrit M. l'Ingénieur des Mines Lévy, et les conclusions de son rapport sont les suivantes : « Il y aurait lieu de concilier la circulaire du 4-12-1894 et l'avis de l'Académie de Médecine avec les instructions sensiblement contradictoires de la circulaire du 16 juillet 1910 (Agriculture) et du décret du 12 janvier 1922. « En l'absence d'un dispositif efficace, sans une certaine décantation des eaux à forte minéralisation du bassin de Vichy, il ne nous semble pas possible d'imposer actuellement l'application rigoureuse, qui conduirait à la fermeture de 117 sources, dans le bassin de Vichy » (48).

En présence de ces conclusions formelles, l'Académie, sans modifier son opinion, examine s'il ne serait pas possible d'adopter un modus vivendi. La position de la haute assemblée est résumée, en 1932, à propos de la demande d'autorisation de la source Jeannette à St-Sylvestre-Pragoulin (Puy-de-Dôme) (49).

« Qu'il y ait pratique de décantage et regazéification, en fait, on ne peut s'y opposer, la plupart des sources de la région étant obligées d'y recourir, et l'Académie ne s'opposant pas à ce modus vivendi, sous certaines conditions, *en attendant qu'on trouve un procédé plus perfectionné d'embouteillage* direct des eaux du type Vichy, avec l'intégrité complète de leurs constituants ».

Ce procédé est découvert, il fait l'objet des brevets nos 804.006 et 799.655. Il donne d'excellents résultats dans les laboratoires et doit passer et passera sous peu dans l'industrie. C'est lui qui nous a permis d'avoir, pour nos expériences, des bouteilles d'eaux minérales ferrugineuses de Bernadie non floculées.

Pour les eaux minérales utilisées comme boisson, que nous nommerons, par exemple, eaux hygiéniques, il importe moins d'éviter leur floculation, pourvu qu'elles ne soient pas présentées au public comme eaux minérales naturelles thérapeutiques.

La floculation a ,non seulement, l'inconvénient de priver l'eau minérale de précieux éléments, mais elle introduit, pendant les divers traitements, des causes de pollution : les bassins de décantation ne constituent pas des milieux aseptiques. Aussi arrive-t-on à une conception paradoxale dans le contrôle des eaux minérales. Leur législation actuelle de surveillance est une des plus strictes et des plus opérantes, elle se fait au griffon ; mais que sert d'embouteiller des eaux aseptiques, si, pendant qu'on les manipule on les ensemence. Il faut alors recommencer le contrôle sur les eaux minérales en bouteille.

2° Utilisation en thérapeutique des eaux ferrugineuses non floculées.

De tout temps, le fer a été préconisé dans le traitement des anémies. Depuis les travaux de Starkenstein (50), on sait que le fer ne peut être résorbé par le tube digestif que sous forme d'ions ferreux. Heilmeyer, Plötner (51) et Thoenes et Asschaffenburg (52) ont confirmé ce résultat. La résorption du fer des eaux ferrugineuses a été étudiée par les Drs J. Lederer et R. Bogaert (53), sur trois sources de la région de Spa, dont la teneur en fer est 24 mmg, 33 mmg et 150 mmg. de fer par litre.

Une série d'hommes et de femmes normaux boivent 1 litre d'eau non floculée, sortant du griffon. Le fer sérique est dosé avant, 2 heures, 4 heures et 6 heures après. Les auteurs notent que l'ingestion d'eau ferrugineuse provoque une élévation du taux de fer sérique, traduisant la résorption du fer au niveau du tube digestif. Celle-ci est d'autant plus intense que l'eau est riche en fer. Ils affirment même que 60 % du fer de l'eau est utilisé par l'organisme, taux qui n'est jamais atteint par aucune autre forme de fer.

M. le Professeur Piéry et ses collaborateurs : J. Enselme, Le Van-Sen, P. Donjon, Mlle S. Petel, M. Héry,

ont, dans une suite de travaux, étudié le fer en Hydrologie thérapeutique (54), (55), (56), (57), (39 *ter*).

Ils estiment que, « dans l'organisme », le *fer hépatique* représente surtout une réserve, que le *fer sanguin* est en grande partie constitué par de l'hémoglobine chargée du transport de l'oxygène depuis le poumon jusqu'aux tissus, que le *fer musculaire* enfin est, en grande partie, inclus dans les molécules organiques dont le type est fourni par le cytochrome, molécule chargée de transformer l'oxygène inactif, apporté par le sang, en oxygène actif, capable de réaliser immédiatement une combinaison avec l'Hydrogène ».

Leurs expériences ont porté sur des lapins anémiés par saignées répétées (ponctions intra-cardiaques). Les animaux recevaient en boisson de l'eau ferrugineuse non floculée, les résultats obtenus furent comparés avec ceux de témoins. Voici les augmentations obtenues :

Globules rouges	20,23 %
Fer sanguin	6,24 %
Fer hépatique	53 %
Fer du muscle	48 %

Dans leurs publications, les auteurs ont aussi montré « que chez l'animal normal, non anémique, les eaux ferrugineuses augmentent également le fer sanguin, le fer hépatique et le fer musculaire dans ses formes libres comme dans ses combinaisons organiques. « Absorbées par la bouche, ces eaux minérales semblent bien agir par le mécanisme très simple d'un apport en ions fer ».

3° Utilisation en thérapeutique de l'eau ferrugineuse de Bernadie non floculée.

Nous avons déjà mentionné les beaux résultats fournis par l'eau de Bernadie dans l'anémie expérimentale des rats blancs.

Nous avons recueilli de très intéressantes et nombreuses observations chez des enfants anémiés et lympatiques, traités par l'eau de Bernadie.

Nous possédons 19 attestations émanant de cinq médecins qui ont expérimenté l'eau ferrugineuse de Bernadie,

dans leur clientèle. La cure a duré 20 jours consécutifs à raison de un demi-litre d'eau par jour, prise en boisson. La bouteille, débouchée lors du premier verre, contenait de l'eau non floculée, dans le même état physico-chimique qu'au griffon. Entre les prises d'eau, celle-ci était laissée dans la bouteille, bouchée au liège. Dans ces conditions, la floculation durant environ 24 heures, toute l'eau expérimentée était bue pendant qu'elle floculait.

L'eau de Bernadie a été donnée à des enfants ganglionnaires, anémiés, manquant d'appétit, convalescents de coqueluche, pneumonie ou oreillons.

Les résultats ont été surprenants : reprise immédiate et très nette d'appétit, augmentation rapide de poids. Voici deux graphiques :

1) G. B., 11 ans	Poids
28 juillet 1937	24 kg. 200
11 août 1937	24 kg. 700
2 septembre 1937	25 kg. 200
17 septembre 1937	26 kg. 700

2) R. B. 13 ans	Poids
28 juillet 1937	34 kg.
11 août 1937	35 kg.
2 septembre 1937	35 kg. 500
17 septembre 1937	37 kg.

(Docteur J.-B. à L... Loiret).

Dans quelques cas, les numérations globulaires et formules leucocytaires ont pu être faites avant et après traitement.

F. P., enfant pâle, aux aires ganglionnaires chargées, présentant des angines fréquentes, des troubles digestifs avec vomissements faciles.

Le 26-11-1935, une *numération globulaire* donne :

Globules rouges	3.412.000 par mm³.
Globules blancs	4.000

Formule leucocytaire :

Polyneutro	58
Lymphocytes	14
Moyens mono	28

absence de formes anormales.

Poids 22 kg. 500.

Elle est mise au traitement de l'eau de Bernadie exclusivement.

L'amélioration est très rapide, malgré quelques incidents pathologiques (1 angine, 1 coqueluche).

On note au 28 décembre 1935.

Hématologie :

Globules rouges	4.112.000
Globules blancs	4.000

Formule leucocytaire :

Polynucléés neutrophiles .	47
Polynucléés eosinophiles .	1
Polynucléés basophiles .	0
Lymphocytes	32
Moyens mononucléés . .	14
Grands mononucléés . .	2
Grands lymphocytes . .	4

Poids 23 kg. 150.
Au 16 janvier 1936 :

Hématologie :

Globules rouges . . .	4.800.000
Globules blancs	6.000

Formule leucocytaire :

Polynucléés neutrophiles .	58
Polynucléés eosinophiles .	1
Polynucléés basophiles .	0
Lymphocytes	24
Moyens mononucléés . .	15
Grands mononucléés . .	1
Grands lymphocytes . .	1

Poids 24 kg. 125.

L'eau de Bernadie est alors donnée périodiquement, tous les 3 mois, lorsque l'appétit commence à diminuer.

L'état général s'est maintenu excellent sans incident. Le 12 août 1938, le poids est de 37 kg., l'enfant est âgé de 8 ans et demi.

Dr B. G., Clermont-Fd.

Ces résultats étaient à prévoir. Scientifiquement, il ne pouvait en être autrement. En effet, l'eau de Bernadie est *ferrugineuse*, légèrement *radio-active* et elle contient de *l'arsenic et du cuivre* associé au fer. Ces associations font que le fer est beaucoup plus actif que s'il était seul. Voici les travaux scientifiques qui le prouvent.

1° P.-F. Hahn, J.-F. Ross, W.-F. Bale et G.-H. Wipple ont publié un travail sur l'utilisation du fer et la rapidité de la production d'hémoglobine dans l'anémie due à des pertes sanguines (58). Les expériences faites avec le *fer radio-actif* de Wilson et Kamen montrent que l'utilisation, par l'organisme, est rapide, facile. Le fer apparaît sous forme d'hémoglobine dans les globules rouges, au bout de peu d'heures chez le chien rendu anémique par soustraction ménagée de sang. « On peut déceler ce fer radio-actif, dans les anémies circulantes, 4 heures après l'ingestion. Au bout de 24 heures, on en trouve des quantités considérables. Le fer absorbé est entièrement converti en hémoglobine, en 4 à 7 jours, dans les conditions d'anémie typiques réalisées chez ces chiens ».

2° M. le Professeur Piéry et ses collaborateurs attribuent un rôle très important à *l'arsenic associé au fer* (39 *ter*). Les ions arsenic adsorbés par les ions fer, au moment de la floculation, formeraient un système « qui agit sur les globules rouges nucléés pour augmenter leurs oxydations ». Si l'arsenic est seul, l'augmentation des oxydations est très légère, s'il est associé au fer son pouvoir est renforcé. Ces deux éléments s'activent mutuellement au point de vue biologique.

De nombreux exemples existent en térapeuthique, sur le rôle des associations d'ions.

Dans l'eau minérale de Bernadie, ce système « associé » existe, à l'état naturel et c'est ce qui explique son action thérapeutique. Il n'est pas besoin de redire qu'une telle eau doit être absorbée non floculée si on veut qu'elle conserve toute son activité biologique.

CONCLUSIONS

— Si l'étude de l'ionisation, de la spectrographie et des colloïdes, ne permet pas de trouver, dans les eaux minérales, la cause de leur différence d'action lorsqu'elles sortent du griffon ou lorsqu'elles sont conservées en bouteilles, du moins l'étude de la floculation l'explique-t-elle et déchire-t-elle un coin du voile.

— Ce phénomène, qui a pour cause l'oxydation à l'air, prive les eaux minérales ferrugineuses et en particulier celles de Bernadie, de nombreux éléments et des plus importants. Nous avons montré les grands changements qui en résultent tant au point de vue physique, chimique, que biologique.

— Pour que les eaux minérales qui, par définition, sont des médicaments, conservent leur activité, il est indispensable qu'on les boive non floculées, dès leur sortie du griffon ou bien qu'on les conserve en bouteilles dans le même état, en évitant la floculation, ce qui n'est pas fait actuellement.

— L'eau ferrugineuse de Bernadie, non floculée, contient une forte proportion de fer, associé à l'arsenic et au cuivre, et elle possède une faible radioactivité. Nous avons montré que la réunion de ces caractères en faisait un médicament de choix dans le traitement des anémies.

BIBLIOGRAPHIE

(1). — M. BERTRAND. — « Recherches sur les propriétés physiques, chimiques et médicales des eaux du Mont-Dore », 2e édition, à Clermont-Fd, chez Thibaut-Landriot, libraire, imprimeur du Roi.

(2). — BORDAS. — *Annales des Falsifications,* nº 7074. Août-décembre 1914.

(3). — KOPACZEWSKY. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie.* T. V. Nos 3 et 4, 1927.

(4). — GUILLERD. — *Annales des Falsifications,* août 1931 : « Hygiène de l'eau minérale », *Mouvement sanitaire,* numéro 149. Septembre 1936, *Annales Institut d'Hydrologie et Climatologie,* T. VIII, nº 28, 1932.

(5). — P. BLUM et G. ACHARD. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie et Climatologie.* T. VI, nº 2, 1929.

(6). — ARMAND. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie.* Tome IX, fasc. 2, nº 32. 1934.

(7). — C. CUAU. — « Alimentation silencieuse de l'Andithommètre d'Hydrologie en courant alternatif redressé.

(8). — G. BEAU. — Un nouveau montage pour la mesure de la résistivité. *Journal Pharmacie et Chimie.* 16 janvier 1938. T. XXVII.

(9). — Mme L. BLANQUET. — Résistivité électrique des Eaux minérales. *Presse Thermale et Climatique.* 1-2 1939.

(10). — FOUCAUD. — Recherches Physico-Chimiques sur les eaux de Châtel-Guyon. Société de Biologie 16 mars 1907.

(11). — BORDAS. — *Annales des Falsifications* nº 7074. Août-décembre 1914.

(12). — KOPACZEWSKY. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie,* T. V. Nº 3 et 4, 1927.

(13). — GUILLERD. — « Contrôle d'une eau minérale par sa résistivité électrique ». *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie.* T. XIII. Fas. 2, nº 48. Janvier-décembre 1941.

(14). — URBAIN. — « Introduction à l'étuve de la spectrochimie (Hermann).

(15). — Exner et Hasckek. — « Die spektren der elemente bei normalen druck, Franz Deutiecke ». Leipzig et Vienne.

(16). — Tvyman. — « Wanelength tables for spectrum analysis ». Adam Hilger. Londres.

(17). — J. Bardet. — Atlas de spectres d'Arc. G. Doin et Cie.

(17) *bis*. — « Recherches spectrographiques et analytiques sur les eaux minérales françaises. Imprimerie Levé, 17, rue Cassette, Paris 1914.

(18). — Vichy. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*. T. III, nº 3. 1925.

(19). — Vittel. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*. T. VII. Fas. 3, nº 25. 1931.

(20). — Aix-les-Bains. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*. T. X. Fas. Nº 35. 1935.

(21) Royat. — *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*. T. XII. Fas. 4. Nº 46. 1939.

(22). — Carrigou. — « Etat colloïdal des métaux dans les eaux minérales ». « Oxydases naturelles, Action Thérapeutique ». *Archives générales d'Hydrologie* 1906, Paris XVIIe.

(23). — Foucaud et Chamagne. — « Recherches physico-chimiques sur les eaux minérales de Châtel-Guyon ». *C. R. Soc. Biologique* 1907, tome I.

(24). — Salignat et Chamagne. — « Recherches physico-chimiques sur les eaux de Vichy. *C. R. Soc. Biologique* 1907, tome I, p. 469.

(25). — Foucaud et Salignat. — « Colloïdes et Eaux minérales », communication faite à la *Société d'Hydrologie Médicale de Paris*, 3 mars 1913.

(26). — Iscovesco. — Présence de colloïdes dans les eaux de boisson de Paris et Eaux Thermales ». *Presse Médicale*, 4 août 1906.

(27). — Pierre Daniel. — « Colloïdes et Eaux minérales ». Du mode d'Action des Eaux Minérales. Thèse Médecine 1910.

(28). — Henryau et Kopaczewsky. — « Colloïdes et Eaux Minérales ». *C. R. A. C. Sciences* 3-11-1924, p. 909.

(29). — Glénard. — « Sur les Propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy », thèse médecine Paris 1910.

(30). — Glénard. — « Pouvoir catalytique des Eaux Minérales ». Masson et Cie, éditeurs 1914.

(31). — Glénard. — « Pouvoir catalytique des Eaux alcalines à l'émergence ». *Presse thermale et climatique*, 15 mai 1939.

(32). — Glénard. « L'évolution des eaux alcalines au rayonnement diffusé de Tyndall ». *Annales Institut d'Hydrologie et Climatique*. T. XII. Fas. I, Nº 43.

(33). — Armand, Mme L. Blanquet. — « La réaction de la benzidine dans les eaux minérales et ses relations avec la floculation ». *Centre Médical. Annales de l'Institut d'Hydrologie de Clermont-Fd.* Juillet 1934.

(34). — M. Armand, Mme Blanquet. — « Contribution à l'étude de la floculation des eaux minérales ». *Bulletin de l'Académie de Médecine.* Séance du 16 juillet 1935, tome 114, N° 27, p. 103.

(35). — M. Armand, Mme Blanquet, Mlle Régnier, Mlle Davoust. — « Contribution à l'étude de la floculation des eaux minérales ». *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie.* T. X. 3. N° 37. 1935.

(36). — Mlle Davoust. — « Quelques recherches sur la floculation des eaux minérales bicarbonatées ferrugineuses ». Thèse Doctorat en Pharmacie, Toulouse. Juillet 37.

(37). — M. Armand, Mme Blanquet. — La réaction de la benzidine dans les Eaux Minérales et ses relations avec la floculation. *Annales de l'Institut d'Hydrologie. Centre Médical.* Juillet 1934.

(38). — Glénard. — « Pouvoir catalytique des eaux alcalines à l'émergence » *Presse Thermale et Climatique.* 15 mai 1939.

(39). — Nicloux. — *Bulletin de la Société Chimie-Biologique* 1930. T. XII, N° 10, p. 1326.

(39 *bis*). — MM. Piéry, Enselme J. et Jourdain R. — Contribution à l'étude des boues ferrugineuses recueillies au griffon des eaux minérales. *Annales de l'Institut d'Hydrologie.* Tome XII. Fas. 1 (n° 43). Janvier-juin 1938.

(39 *ter*). — MM. Piéry, Enselme J. et Jourdain R. — Rôle du fer et de l'arsenic dans les eaux minérales. Etude chimique de certaines boues ferrugineuses des griffons. *Annales de la Société d'Hydrologie et de Climatologie médicales,* 80e année, n° 1, 1938-1939.

(40). — Mme Blanquet, M. Armand. — « Des Eaux Bicarbonatées ferrugineuses d'Auvergne ». « Les Sources de Bernadie ». *Annales de la Société d'Hydrologie de Paris,* N° 4. 1935-1936.

(41). — Guillerd. — « Les mesures de turbidité de l'eau de Paris ». *Annales des Services d'hygiène de la ville de* Paris. Gauthier-Villars, 1935.

(42). — Mme Blanquet. — « Résistivité électrique des eaux minérales ». *Presse Thermale et Climatique,* 1-2, 1939.

(43). — G. Dastugue. — L'orientation actuelle de l'hydrologie expérimentale. *Annales de l'Institut d'Hydrologie, Centre-Médical.* Août 1939.

(44). — Mme Blanquet, P. Dodel, G. Dastugue, G. Godonèche. — Eaux Minérales floculées et non floculées. Modifications de leurs propriétés physiologiques. *Centre Médical.* Avril 1938. Société d'Hydrologie et de Climatologie 1937-1938, N° 5.

(45). — VILLARET, JUSTIN-BESANÇON et KOHLER. — « Recherches sur les effets physiologiques de quelques eaux minérales floculées et non floculées. *Paris-Médical* 1937, 16, p. 327.

(46). — VILLARET, JUSTIN-BESANÇON et KOHLER. — Etude comparative des effets physiologiques sur l'intestin isolé de quelques eaux minérales floculées et non floculées (*XXe Congrès International d'Hydrologie, de Climatologie et de Géologie médicales*. Belgrade 29 septembre-20 octobre 193

(47). — Expertise confiée par M. le Juge d'Instruction de Riom 1921. Décantation des Eaux Minérales.

(48). — Séance de l'Académie de Médecine, 5 juin 1928. Rapport de M. Meillère.

(49). — *Presse Thermale et Climatique*, 1er septembre 1935.

(50). — STARKEINSTEIN, HANDBUCH der alg. Hämatologie, 1934, T. II, 2o, p. 1357.

(51). — HELMEYER und PLOTNER. — « Das seruneisen und die eisenmangelkrankheit.

(52). — THOENES und ASSCHAFFENBURG. — « Der Einsenstoffwechsel des wachsenden organimus. Berlin, S. Karger, 1934.

(53). — J. LEDERER et R. BOGAERT. — La résorbtion du fer des Eaux ferrugineuses. *Archives of médical Hydrologie*, July 1939.

(54). — MM. PIÉRY, J. ENSELME, LE VAN SEN et P. DONJON. — « Etude comparée de l'influence des sources ferrugineuses et des sources chlorurées sodiques carbogazeuses chaudes sur la réparation des anémies par spoliation sanguine. *Annales de la Société d'Hydrologie et de Climatologie médicales de Paris*, 80e année. 1938-1939, no 9.

(55). — M. PIÉRY et J. ENSELME. — Le fer en Hydrologie Thérapeutique. *La presse médicale*, mardi 19, 12, 1939.

(56). — M. PIÉRY, J. ENSELME et M. HÉRY. — Mécanisme d'action des eaux minérales ferrugineuses naturelles, activation de la respiration tissulaire. *Bulletin de l'Académie de Médecine* 1938, 120, 774.

(57). — Marcel HÉRY. — Le fer en Hydrologie. Les Méthodes d'exploitation biochimique de l'action des eaux ferrugineuses. Etude critique. Thèse de Pharmacie, 1938.

Vu : Clermont-Ferrand, le 4 janvier 1944.

Le Président du Jury,
Ch. LAPP.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 4 janvier 1944

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :
A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 6 janvier 1944.

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université :
A. DANJON.